



Conception et développement d'un système multicapteurs en gaz et en liquide pour la sécurité alimentaire

Zouhair Haddi

► To cite this version:

Zouhair Haddi. Conception et développement d'un système multicapteurs en gaz et en liquide pour la sécurité alimentaire. Chimie analytique. Université Claude Bernard - Lyon I; Université Moulay Ismaïl (Meknès, Maroc). Faculté des sciences, 2013. Français. NNT : 2013LYO10292 . tel-01235081

HAL Id: tel-01235081

<https://theses.hal.science/tel-01235081>

Submitted on 27 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse en Cotutelle Internationale

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Discipline : Physique

Spécialité : Electronique et Intelligence Artificielle

Présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2013

par

Zouhair HADDI

**Conception et Développement d'un Système Multicapteurs
en Gaz et en Liquide pour la Sécurité Alimentaire**

sous la direction de

Pr. Nicole JAFFREZIC-RENAULT

Pr. Nezha EL BARI

Pr. Benachir BOUCHIKHI

Membres du jury :

<i>Président:</i>	Pr. N. EL BARI	<i>Faculté des Sciences, Meknès,</i>
<i>Rapporteurs:</i>	Pr. E. LLOBET	<i>Escola Tècnica Superior d'Enginyeria, Tarragona,</i>
	Pr. K. AGUIR	<i>Université Aix-Marseille, Marseille,</i>
	Pr. A. AMINE	<i>Faculté des Sciences et Techniques, Mohammedia,</i>
<i>Examineurs:</i>	Pr. A. ERRACHID	<i>Université Claude Bernard de Lyon 1, Lyon,</i>
	Pr. L. BELLARBI	<i>Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique, Rabat,</i>
<i>Directeurs de thèse:</i>	Dr. N. JAFFREZIC-RENAULT	<i>Directrice de recherche CNRS, Lyon,</i>
	Pr. N. EL BARI	<i>Faculté des Sciences, Meknès,</i>
	Pr. B. BOUCHIKHI	<i>Faculté des Sciences, Meknès.</i>

A la mémoire de ma mère.

A mon père.

*A mes deux frères, ma sœur, et ma
belle-mère.*

A la joie de ma vie, ma femme.

Remerciements

À l'heure de boucler ce travail entamé il y a un peu plus de 4 ans vient enfin le temps de pouvoir remercier en quelques mots, très insuffisants, les personnes sans qui rien de tout cela n'aurait été possible.

Tout d'abord, cette Thèse en Cotutelle Internationale est l'aboutissement d'une dynamique de collaboration entre le Laboratoire Electronique, Automatique et Biotechnologie de la Faculté des Sciences de Meknès et l'Institut des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

*En tout premier lieu, j'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, conjointement et tout naturellement, à mes directeurs de thèse, Monsieur **Benachir BOUCHIKHI** et Madame **Nezha EL BARI**, Professeurs à la Faculté des Sciences de Meknès, et Madame **Nicole JAFFREZIC-RENAULT**, Directrice de recherche CNRS, pour avoir cru en mes capacités pour mener à bien ce travail qu'ils ont toujours dirigé avec une très grande rigueur scientifique. Leur engagement, leur disponibilité, leurs conseils et leurs encouragements durant toutes ces années m'ont été d'une grande utilité et parfois d'un grand réconfort dans les moments les plus difficiles. Sur le plan humain aussi bien que scientifique, ils ont su répondre à mes nombreuses sollicitations avec efficacité. Qu'ils trouvent ici le témoignage de toute mon infinie gratitude.*

*Je suis particulièrement honoré par la composition du jury qui a été choisi. Chaque personne qui le compose est un spécialiste dont les remarques par rapport à ce travail me seront particulièrement précieuses pour la suite. J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Eduard LLOBET**, Professeur à l'Université Rovira i Virgili (URV) de Tarragona d'avoir accepté de rapporter sur ma thèse. Je tiens à lui adresser mes remerciements les plus vifs pour la qualité de son encadrement lors de mon stage, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse. Je le remercie pour son aimable collaboration et pour ses discussions qui m'ont guidé dans ma recherche. Je remercie chaleureusement Monsieur **Khalifa AGUIR**, Professeur à l'Université Aix-Marseille, pour avoir accepté la lourde tâche d'être parmi les rapporteurs de ce travail. Mes sincères remerciements sont adressés également à Monsieur **Aziz AMINE**, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, qui a bien voulu juger ce travail. Je tiens à lui exprimer ici ma respectueuse reconnaissance et ma haute considération pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de rapporter sur ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont également aux autres membres du jury de thèse: Monsieur **Abdelhamid ERRACHID** Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon 1 (UCBL) pour avoir mobilisé son temps et ses compétences pour examiner ce travail, et Monsieur **Larbi BELLARBI** Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique (ENSET) de Rabat d'avoir accepté de juger et d'examiner cette thèse.*

*Un grand merci aussi à tous ceux qui de près ou de loin ont suivi l'évolution de ce travail et m'ont soutenu et encouragé. Je pense ici aux Professeurs: **Abdesslam LACHHAB**, **Abdelali ED-DAHAK** et **Aziz AMARI**.*

*Je ne peux manquer de remercier tous les membres de l'Equipe Capteurs Electronique et Instrumentation en particulier **Mohammed GUERBAOUI**, **Youssef EL AFOU**, **Madiha BOUGRINI** et **Khalid TAHRI** pour l'apport de la bonne humeur, leur gentillesse et leur aide. Un grand merci aussi à **Amel SBARTAI** (Algérie), **Mohamed BRAIEK** (Tunisie) et **Zenzhong GUO** (Chine) de l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon pour leur collaboration, leur gentillesse et leur disponibilité. Je remercie également Monsieur **Philippe NAMOUR** du Cemagref de Lyon pour les fructueuses discussions et les remarques pertinentes concernant les analyses des eaux.*

*Au-delà des personnes citées, je voudrais exprimer mes meilleurs sentiments à l'intégralité du personnel des laboratoires dans lesquels j'ai passé des stages à courte ou à longue durée. Merci aux Professeurs: **Jesus BREZMES** (URV, Tarragone), **Manel DEL VALLE** (UAB, Barcelone), **Ali OTHMANE** et **Mina SOUIRI** (Faculté de Médecine, Monastir), **Abderrazak MAAREF** et **Houcine BARHOUMI** (Faculté des Sciences, Monastir) et **Nadia ZINE** (UCBL, Lyon).*

*Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique pour tous les amis que j'ai rencontrés et avec qui j'ai passé des moments inoubliables pendant mes stages à courte ou à longue durée en France, en Espagne et en Tunisie. Merci à **Radouane LEGHRIB**, **Houda LAHLOU**, **Aitor MIMENDIA**, **Xavier CETÓ**, **Yosra BRAHAM**, **Moncef TOUNSI**, **Wahid BEN MEFTAH**, **Safae MERZOUK**, **Nadir MEINI**, **Amani CHROUDA**, **Yosra SAHRAOUI**, **Fatma DRIDI**, **Abdoullatif BARAKET** et **Michael LEE**... Que ceux ou celles que j'ai pu momentanément oublier aujourd'hui, veuillent bien me pardonner. Ils me reviendront nécessairement à ma mémoire et me feront regretter mon ingratitude momentanée.*

J'adresse un immense merci à ma famille pour avoir été toujours à mes côtés. Merci à mon père qui m'a toujours aidé, soutenu et encouragé depuis ma plus tendre enfance. C'est grâce à lui si j'en suis là.

*Merci à ma femme, ton soutien sans faille a constitué ma plus grande source de motivation tout au long de cette thèse. Peu avant de clôturer ces remerciements, j'ai une pensée pour Monsieur le Professeur **Benachir BOUCHIKHI**. Non seulement parce que c'est parmi mes directeurs de thèse, mais surtout car il s'agit d'une personne pour qui j'ai un profond respect. J'ai pu découvrir ses qualités professionnelles et humaines lorsqu'elle m'a accepté en Master. Ses conseils et ses avis m'ont profondément influencé et je lui dois beaucoup. C'est notamment lui qui m'a suggéré de me lancer dans une Thèse de Doctorat. Pour cela et beaucoup d'autre choses, merci.*

Enfin, un merci tout particulier à l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF), Projet N° 6313PS025, au Partenariat Hubert Curien (PHC) Maghreb N° 27960UG, à la Présidence de l'Université Moulay Ismaïl pour la dotation relative à «l'appui à la recherche», au Comité Mixte Interuniversitaire Maroco-Espagnol pour le soutien financier des projets PCI d'Actions Intégrées N° A/023678/09 et N° A/019327/08, au Comité Mixte de Coopération Universitaire (CMCU) Maroco-Tunisien N° 11/MT/55 de m'avoir accordé des bourses pendant les nombreux stages passés aux laboratoires de nos partenaires à Lyon, Tarragone, Barcelone et Monastir.

Zouhair HADDI

Table des matières

Liste des abréviations.....	xii
Introduction générale.....	1
Bibliographie	4
Chapitre I:	5
Systèmes multicateurs pour la sécurité alimentaire.....	5
I. Introduction.....	5
II. Généralités sur la sécurité alimentaire	6
II.1. Contexte de l'étude	6
II.2. Méthodes d'analyses olfactométriques.....	7
II.2.1. Mesure des odeurs par analyse sensorielle	7
II.2.2. Méthodes analytiques	8
II.2.2.1. Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-MS) [7]	8
II.2.2.2. Spectrométrie à Mobilité Ionique (IMS) [9]	9
II.2.2.3. Analyse par les nez électroniques	10
II.3. Méthodes d'analyse des saveurs	10
II.3.1. Analyse sensorielle gustative.....	10
II.3.2. Méthodes spectroscopiques	10
II.3.2.1. Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à la Spectrométrie de Masse (HPLC-MS) [7].....	11
II.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR) [13]	12
II.3.2.3. Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) [15]	12
II.3.2.4. Analyse par les langues électroniques.....	13
III. Systèmes multicateurs.....	13
III.1. Généralités	13
III.2. Nez électroniques.....	13
III.2.1. Définition	13
III.2.2. Principe de fonctionnement du nez électronique.....	14
III.2.3. Principales familles de capteurs utilisés	15
III.2.3.1. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques	17
III.2.3.1.1. Historique des capteurs à oxydes métalliques	17
III.2.3.1.2. Description des constituants des capteurs à oxydes métalliques	17
a) Couche sensible à oxyde métallique	17
b) Méthodes de dépôt de la couche sensible	20
c) Système de chauffage et de mesure	21
III.2.3.1.3. Performances et limitations des capteurs à oxydes métalliques	23
III.2.3.1.4. Amélioration des performances des capteurs à oxydes métalliques.....	25
a) Design des électrodes et nature du substrat.....	25
b) Fonctionnalisation de la couche sensible	26
III.2.3.2. Autres familles de capteurs.....	26

III.3. Langues électroniques	29
III.3.1. Définition	29
III.3.2. Principe de fonctionnement de la langue électronique	30
III.3.3. Capteurs électrochimiques	32
III.3.3.1. Historique des capteurs électrochimiques	32
III.3.3.2. Méthodes de transduction	33
III.3.3.2.1. Potentiométrie	33
III.3.3.2.2. Ampérométrie	35
III.3.3.2.3. Voltammétrie	37
a) Voltammétrie cyclique	37
b) Voltammétrie à redissolution anodique à impulsion différentielle (DPASV)	38
III.3.3.2.4. Conductimétrie	39
III.3.4. Autres types de capteurs	40
III.4. Champs d'applications des systèmes multicapteurs pour des analyses en milieu gazeux et liquide	41
III.5. Limitations des systèmes de langues électroniques	45
IV. Généralités sur les systèmes multicapteurs hybrides	45
IV.1. Définitions	45
IV.2. Avantages des systèmes hybrides	47
IV.3. Nez électroniques hybrides	47
IV.4. Langues électroniques hybrides	48
IV.5. Combinaison des systèmes du nez et langue électroniques	49
V. Conclusion	50
Bibliographie	51
Chapitre II:	58
Dispositifs expérimentaux de nez et langue électroniques	58
I. Introduction	58
II. Dispositif du nez électronique	58
II.1. Système d'échantillonnage	60
II.2. Cellule de mesure	61
II.3. Système d'acquisition des données	63
II.3.1. Carte à microcontrôleur	63
II.3.2. Description du logiciel utilisé	64
II.4. Protocole de mesures	66
III. Dispositifs de langues électroniques	66
III.1. Langue électronique voltammétrique à base des électrodes de Diamant dopé au Bore	67
III.1.1. Caractéristiques du Diamant Dopé au Bore (BDD)	67
III.1.2. Description du procédé technologique	68
III.1.3. Fabrication des électrodes de diamant dopé au Bore	69
III.1.4. Microcellule électrochimique de mesure	70
III.1.5. Système d'acquisition des données	70
III.1.6. Protocole de mesures	72
III.2. Langue électronique à base d'électrodes métalliques et non métalliques	72

III.2.1. Matrice de capteurs voltammétriques.....	73
III.2.2. Cellule électrochimique de mesure	74
III.2.3. Système d'acquisition des données.....	74
III.2.4. Protocole de mesures.....	75
III.3. Langue électronique potentiométrique	75
III.3.1. Banc de caractérisation des capteurs potentiométriques	75
III.3.2. Electrodes de travail	76
III.3.3. Electrode de référence	77
III.3.4. Cellule de mesure	77
III.3.5. Système d'acquisition des données.....	77
III.3.6. Protocole de mesures.....	78
IV. Dispositif de la langue électronique hybride	78
IV.1. Définition du dispositif de mesure	78
IV.1.1. Matrice de capteurs potentiométriques	78
IV.1.2. Matrice de capteurs voltammétriques	80
IV.2. Système d'acquisition des données	81
IV.3. Protocole de mesures.....	81
V. Conclusion.....	82
Bibliographie	83
Chapitre III:	85
Méthodes d'Analyses Multivariées et Fusion des Données.....	85
I. Introduction.....	85
II. Prétraitement de données.....	86
II.1. Mise en forme de la base de données	86
II.2. Normalisation.....	87
II.3. Problème de dimensionnalité	88
III. Sélection des variables	88
III.1. Utilité de la sélection de variables	88
III.2. Techniques de sélection de variables	89
III.2.1. Procédure de sélection pas-à-pas (Stepwise).....	89
III.2.2. Procédure de sélection par ANOVA	90
IV. Méthodes d'analyses multivariées	90
IV.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)	91
IV.1.1. Principe de l'ACP	91
IV.1.2. Analyse du nuage des points-individus et points variables	92
IV.2. Analyse de variance multivariée (MANOVA).....	93
IV.2.1. Principe de la MANOVA.....	93
IV.2.2. Conditions d'application de la MANOVA.....	93
IV.3. Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)	94
IV.3.1. Principe de la CAH	94
IV.3.2. Choix des indices: dissimilarité et agrégation.....	95
IV.4. Analyse Discriminante Linéaire (ADL)	96

IV.4.1. Principe de l'ADL.....	96
IV.4.2. Variantes de l'ADL.....	97
IV.5. K plus Proches Voisins (KNN).....	98
IV.5.1. Principe de KNN.....	98
IV.5.2. Choix de distance et de K.....	100
IV.6. Réseaux de Neurones Artificiels (RNA).....	100
IV.6.1. Généralités sur les RNA.....	101
IV.6.2. Perceptron Multicouches (PMC).....	102
IV.6.3. Fuzzy ARTMAP.....	103
IV.7. Séparateurs à Vaste Marge (SVM).....	104
IV.7.1. Méthode une contre toutes.....	105
IV.7.2. Méthode une contre une.....	105
IV.7.3. Approche directe: Optimisation globale.....	106
V. Fusion des données.....	106
V.1. Généralités sur la fusion des données.....	106
V.2. Définition de la fusion des données.....	107
V.3. Domaines d'applications de la fusion des données.....	109
V.4. Théorie de la fusion des données.....	109
V.5. Types de fusion des données.....	110
V.5.1. Fusion des données de nature identique.....	111
V.5.2. Fusion des données de nature hétérogène.....	111
V.6. Niveaux d'abstraction de la fusion des données.....	112
V.6.1. Niveau d'abstraction bas.....	112
V.6.2. Niveau d'abstraction intermédiaire.....	113
V.6.3. Niveau d'abstraction haut.....	113
V.7. Intérêts de la fusion des données.....	113
VI. Conclusion.....	114
Bibliographie.....	115
CHAPITRE IV:.....	118
Analyse et interprétation des résultats obtenus par les dispositifs de nez et langue électroniques.....	118
I. Introduction.....	118
II. Analyse et interprétation des résultats obtenus par le dispositif du nez électronique.....	119
II.1. Discrimination des drogues marocaines.....	119
II.1.1. Objectif de l'étude.....	119
II.1.2. Origine et préparation des échantillons.....	120
II.1.3. Réponse temporelle de la matrice de capteurs TGS.....	121
II.1.4. Extraction des variables représentatives.....	122
II.1.5. Classification de différents types de drogues par l'ACP.....	123
II.1.6. Résultats de la MANOVA.....	125
II.1.7. Classification des différents types de drogues par les SVM.....	125
II.1.8. Résultats de la CPG-SM.....	126
II.1.9. Discrimination des drogues à base de cannabis par l'ACP.....	128

II.1.10. Identification des drogues à base de cannabis par l'ADL.....	129
II.1.11. Récapitulatif	130
II.2. Contrôle de la qualité des fromages	130
II.2.1. Objectif de l'étude	131
II.2.2. Origine et préparation des échantillons	132
II.2.3. Contrôle de la qualité des fromages de laits de vache et de chèvre	132
II.2.3.1. Caractérisation de la matrice des capteurs.....	132
II.2.3.2. Evolution de la conductance stabilisée au cours des jours de stockage.....	133
II.2.3.3. Organisation de la base de données.....	134
II.2.3.4. Discrimination en fonction des jours de stockage par l'ACP.....	135
II.2.3.4.1. Fromage du lait de vache.....	135
II.2.3.4.2. Fromage du lait de chèvre	136
II.2.3.5. Classification en fonction des jours de stockage par les SVM	137
II.2.4. Détection de l'adultération dans les fromages frais	138
II.2.4.1. Identification du fromage adultéré	139
II.2.4.2. Détermination du pourcentage de mélange de fromage de vache et de chèvre	140
II.2.4.3. Validation par l'ADL	141
II.2.5. Récapitulatif	143
II.3. Discrimination des eaux potables et usées	143
II.3.1. Objectif de l'étude	144
II.3.2. Origine des échantillons	144
II.3.3. Réponse temporelle des capteurs de type TGS.....	144
II.3.4. Variables caractéristiques de la réponse temporelle des capteurs.....	145
II.3.5. Représentations radiales de la conductance stabilisée des capteurs.....	146
II.3.6. Discrimination des eaux potables et usées par l'ACP	146
II.3.7. Classification des eaux potables et usées par l'ADL	148
II.3.8. Identification des eaux par les RNA de type PMC	149
II.3.9. Récapitulatif	150
III. Analyse et interprétation des résultats obtenus par le dispositif de la langue électronique	150
III.1. Caractérisation des eaux minérales marocaines	151
III.1.1. Objectif de l'étude	151
III.1.2. Caractérisation de la matrice de capteurs potentiométriques	152
III.1.2.1. Réponses des ISEs	152
III.1.2.2. Extraction des variables	152
III.1.2.3. Histogramme en 3D du potentiel final	153
III.1.2.4. Représentations radiales du potentiel final	153
III.1.3. Sélection des électrodes de travail.....	154
III.1.4. Discrimination des eaux minérales par l'ACP	155
III.1.5. Résultats de la CPG-SM sur les eaux minérales.....	157
III.1.6. Classification et identification des eaux minérales par l'ADL	159
III.1.7. Récapitulatif	160
III.2. Caractérisation des eaux de rejets domestiques et hospitaliers	160
III.2.1. Objectif de l'étude	160
III.2.2. Provenance des échantillons des eaux de rejets.....	161

III.2.3. DPASV des eaux de rejets	162
III.2.4. Extraction des variables représentatives	163
III.2.5. Discrimination entre les eaux de rejets et eaux traitées par l'ACP	164
III.2.6. Identification et classification des eaux par les KNN	165
III.2.7. Récapitulatif	165
III.3. Caractérisation de l'eau du fleuve Rhône	166
III.3.1. Objectif de l'étude	166
III.3.2. Préparation des échantillons	167
III.3.3. DPASV des métaux lourds, dans l'eau synthétique et dans l'eau réelle du Rhône	168
III.3.4. Discrimination des métaux lourds par l'ACP	169
III.3.4.1. Variables utilisées: paramètres extraits des voltammogrammes	170
III.3.4.2. Variables utilisées : paramètres extraits des voltammogrammes dérivés	171
III.3.5. Identification des métaux lourds par l'ACP	172
III.3.5.1. Dans l'eau synthétique du Rhône	172
III.3.5.2. Dans l'eau réelle du Rhône	174
III.3.6. Récapitulatif	175
IV. Conclusion	176
Bibliographie	178
CHAPITRE V:	180
Application des systèmes multicapteurs hybrides à la discrimination de quelques produits agroalimentaires	180
I. Introduction	180
II. Caractérisation et discrimination des bières par utilisation d'une langue électronique hybride	181
II.1. Objectif de l'étude	181
II.2. Provenance des échantillons	182
II.3. Caractérisation des bières par la langue électronique potentiométrique	183
II.3.1. Réponses des ISEs	183
II.3.2. Extraction des variables	183
II.3.3. Discrimination des bières par l'ACP	184
II.3.4. Identification des bières par l'ADL	184
II.4. Caractérisation des bières par la langue électronique voltammétrique	185
II.4.1. Voltammogramme cyclique des bières	185
II.4.2. Extraction des variables représentatives	186
II.4.3. Discrimination des bières par l'ACP	187
II.4.4. Identification des bières par l'ADL	188
II.5. Caractérisation des bières par la langue électronique hybride	189
II.5.1. Sélection de variables de la matrice fusionnée	189
II.5.2. Discrimination des bières par l'ACP	190
II.5.3. Classification et identification des bières par l'ADL	190
II.6. Récapitulation	191
III. Caractérisation et discrimination des jus tunisiens par combinaison du nez et de la langue électroniques	192
III.1. Objectif de l'étude	192
III.2. Origine des échantillons	192

III.3. Caractérisation par le nez électronique	193
III.3.1. Représentations radiales de la conductance stabilisée	193
III.3.2. Discrimination des jus par l'ACP	195
III.4. Caractérisation par la langue électronique potentiométrique	196
III.4.1. Réponses des ISEs	196
III.4.2. Discrimination des jus par l'ACP	196
III.5. Caractérisation par combinaison de nez et de langue électroniques	197
III.5.1. Fusion des données par le niveau d'abstraction bas	197
III.5.2. Discrimination des jus par l'ACP	197
III.5.3. Classification des jus par la CAH	198
III.5.4. Identification des jus par le Fuzzy ARTMAP	199
III.6. Récapitulatif	200
IV. Caractérisation et discrimination des huiles d'olives marocaines par combinaison du nez et de la langue électroniques	201
IV.1. Objectif de l'étude	201
IV.2. Provenance et préparation des échantillons	202
IV.3. Caractérisation par le nez électronique	202
IV.3.1. Réponses temporelles de la matrice de capteurs	202
IV.3.2. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP	203
IV.4. Caractérisation par la langue électronique voltammétrie	204
IV.4.1. Réponses des capteurs voltamétriques	204
IV.4.2. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP	205
IV.5. Caractérisation par combinaison de nez et de langue électroniques	206
IV.5.1. Fusion des données par le niveau d'abstraction bas	206
IV.5.2. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP	206
IV.5.3. Fusion des données par le niveau d'abstraction intermédiaire	207
IV.5.4. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP et la CAH	207
IV.5.5. Identification des huiles d'olives par les SVM	209
IV.6. Récapitulatif	209
V. Conclusion	210
Bibliographie	211
Conclusion générale	213
Annexes	215
Annexe 1: Schéma électronique de l'alimentation et de chauffage des capteurs.	215
Annexe 2: Chromatogrammes des eaux potables	216
Annexe 3: Réponses temporelles de la conductance de la matrice de capteurs du nez électronique en présence des huiles d'olives.	220
Annexe 4: Voltammogrammes cycliques de la matrice de capteurs de la langue électronique en présence des huiles d'olives.	222

Liste des abréviations

ACP: Analyse en Composantes Principales

ADL: Analyse Discriminante Linéaire

AFD: Analyse Factorielle Discriminante

ANN: Artificial Neural Network

ANOVA: Analyse de Variance

ART: Réseau à Résonance Adaptative

ASIC: Application Specific Integrated Circuit

BDD: Boron Doped Diamond

CAH: Classification Ascendante Hiérarchique

CAN: Convertisseur Analogique Numérique

CBD: Cannabidiol

ChemFETs: Chemical Field Effect Transistor

CNA: Convertisseur Numérique Analogique

CNTs: Carbon NanoTubes

COV: Composés Organiques Volatils

CPG-SM: Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

CP: Composantes Principale

CPs: Conducting Polymers

Crédoc: Centre de Recherche pour l'Étude et l'Observation des Conditions de Vie

CVD: Dépôt chimique en phase vapeur

DF: Fonction Discriminante

DLC: Diamond-Like-Carbon

DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry

DSG: Générateur de signal numérique

DSP: Digital Signal Processors

DWT: Discret Wavelet Transform

ENH: électrode normale à hydrogène

FAO: Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture

FET: Field Effect Transistor

FFT: Fast Fourier Transform

FPGA: Field Programmable Gate Array

FRA: *Frequency Response Analyser*

GEC: Glucose Oxydase

GPES: General Purpose Electrochemical System

HPLC-MS: Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à la Spectrométrie de Masse

IEEE: Institute of Electric and Electronics Engineers

IMS: Spectrométrie à Mobilité Ionique

IR: Spectroscopie Infrarouge

ISE: Electrode Sélective aux Ions

ISPRS: International Society for Photogrammetry and Remote Sensing

ITO: Oxyde d'Indium et d'Etain

KNN: K-Nearest Neighbor

LabVIEW: Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench

MANOVA: Multivariate ANalysis Of Variance

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MOS: Metal Oxide Sensors

MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

MPECVD: Microwave Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition

MWCNT: Multi Walled Carbon Nanotubes

PMC: Perceptron Multicouches

PNN: Réseau de Neurones Probabilistes

QMB: Quartz MicroBalance

RBF: Réseau à Fonction Radiale

RNA: Réseaux de Neurones Artificiels

SAA: Spectroscopie d'Absorption Atomique

SAW: Surface Acoustic Wave

Scm: Standard Cubic Centimeters per Minutes

SCU: Unité de Conditionnement du Signal

SOM: Réseau à carte organisatrice

SVM: Séparateurs à Vaste Marge

SWCNT: Single Walled Carbon Nanotube

TGS: Tagushi Gas Sensor

THC: Tetrahydrocannabinol

Introduction générale

Depuis les deux dernières décennies, les systèmes multicapteurs à base de capteurs chimiques et électrochimiques, se sont développés. Ces capteurs offrent un grand intérêt par rapport aux différentes techniques classiques en termes de rapidité, portabilité, coût réduit, facilité d'utilisation, etc. L'avènement de ces systèmes a beaucoup contribué à l'amélioration de la sélectivité pour certains types de capteurs, en particulier, à base d'oxyde métallique. En effet, par l'association d'un réseau de capteurs ayant des sélectivités croisées avec des méthodes d'analyses multivariées, l'identification des compositions gazeuses et en solution plus ou moins complexes et variées peut être considérablement améliorée. Ces systèmes "intelligents" portent communément le nom de nez électronique [1] et de langue électronique [2] par analogie respectivement au système olfactif et gustatif humain.

De nombreuses applications technologiques ont été alors développées à base de nez et de langues électroniques touchant différents domaines scientifiques et industriels: l'agroalimentaire [3,4], l'environnement [5,6], la médecine [7,8], la cosmétique [9,10], l'agriculture [11,12], etc. Toutefois, la sécurité alimentaire et la surveillance de l'environnement engendrent la partie majeure de leurs utilisations et les enjeux envisagés ne cessent de s'intensifier. D'une part, le contrôle des matières premières et de procédés de transformation, le contrôle réglementaire de la qualité, la traçabilité, et d'autre part, la pollution des sites, des sols et des eaux de rivières par les métaux lourds sont parmi les problématiques auxquelles les systèmes sensoriels artificiels peuvent répondre.

Malgré le succès spectaculaire obtenu par ces dispositifs, des limitations entravent parfois leur utilisation comme nous allons le démontrer à travers les résultats obtenus. La complexité des produits de l'agroalimentaire, due à l'intervention simultanée de plusieurs modalités sensorielles, n'est pas la seule cause. Moreno et ses co-auteurs [13] ont rapporté que la conception d'un système à base d'un seul type de capteurs restreint les informations extraites, et par conséquent, mène à une caractérisation partielle. Pour faire face à ces contraintes, les systèmes sensoriels hybrides constituent une bonne alternative qui permet d'améliorer davantage la sélectivité croisée en utilisant différentes familles de capteurs. Les systèmes hybrides peuvent être une combinaison de nez électronique avec une langue électronique potentiométrique ou voltammétrique, ou encore, des langues électroniques hybrides combinant des capteurs potentiométriques et voltammétriques. Ainsi, chaque principe de mesure ajouté produira une nouvelle dimension d'information à travers la fusion des données qui permettra de générer une empreinte olfactive complète du produit.

La théorie de la fusion des données est un outil indispensable pour la conception des systèmes hybrides. Elle consiste à combiner des informations hétérogènes issues de plusieurs sources afin d'améliorer la prise de décision [14]. Les données fusionnées reflètent non seulement l'information générée par chaque famille de capteurs, mais encore l'information qui n'aurait pu être fournie par aucun des systèmes pris séparément. Pratiquement, la fusion des données se base sur trois approches en fonction du mode d'abstraction des données: le niveau d'abstraction bas, le niveau d'abstraction intermédiaire et le niveau d'abstraction haut.

Plusieurs objectifs sont visés dans le cadre de ce travail. Le premier consistera à utiliser un système multicapteurs à base de capteurs de gaz du commerce de type TGS (Tagushi Gas Sensor, Figaro Engineering) pour caractériser les drogues illicites, les fromages fabriqués à base de laits de chèvre et de vache et les eaux potables et usées. Le second objectif sera focalisé sur l'utilisation de systèmes multicapteurs potentiométriques et voltammétriques pour discriminer des eaux minérales et des eaux de rejets domestiques et hospitaliers. Nous envisagerons également, dans un troisième objectif le développement d'une langue électronique à base d'une électrode de Diamant Dopé au Bore pour identifier les métaux lourds dans l'eau du fleuve Rhône (Lyon). Enfin, le quatrième et le dernier objectif de cette thèse concernera la combinaison d'une langue électronique potentiométrique et voltammétrique pour caractériser trois variétés de bières puis la combinaison d'un nez et d'une langue électroniques pour caractériser des jus de fruits tunisiens et des huiles d'olives marocaines.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'articulent autour de cinq chapitres:

Le premier chapitre comprend trois parties. La première partie fait l'état de l'art des différentes méthodes de caractérisation rapides par utilisation des systèmes multicapteurs, face aux limites des méthodes classiquement employées dans le contexte de la sécurité alimentaire. La seconde partie présente les systèmes multicapteurs comme outils d'analyses des odeurs et des saveurs, leurs analogies aux systèmes olfactif et gustatif humain, leurs domaines d'applications et les différentes familles de capteurs généralement employées pour ces systèmes. Enfin, la troisième partie est une étude bibliographique exhaustive des systèmes multicapteurs hybrides opérant en milieu gazeux et liquide.

Le deuxième chapitre sera consacré à la partie expérimentale. Nous commencerons par détailler les éléments principaux constituant le dispositif du nez électronique. Ensuite, nous décrirons les différents dispositifs des langues électroniques que nous avons utilisées. En premier lieu, nous présenterons la première langue électronique voltammétrique à base des microélectrodes de Diamant Dopé au Bore tout en mettant l'accent sur le procédé de fabrication qui a été adopté pour surmonter les inconvénients rencontrés dans les procédés classiques. Ensuite, nous décrirons les

constituants d'une deuxième langue électronique voltammétrique et d'une langue électronique potentiométrique à savoir, la matrice des électrodes, la cellule de mesure et le système d'acquisition des données. Enfin, nous introduisons la technologie mise en œuvre pour réaliser des capteurs potentiométriques et voltammétriques en vue de constituer un système de langue électronique hybride. Le protocole expérimental dévolu dans chaque application envisagée est décrit pour chaque système multicapteurs.

Le troisième chapitre est destiné à compléter la définition exacte des systèmes sensoriels électroniques. Il traite dans un premier temps du prétraitement des données et des méthodes de sélection de variables. Ensuite, nous décrivons l'ensemble des méthodes linéaires (Analyse en Composantes Principales, Analyse Discriminante Linéaire, etc.) et non linéaires (réseaux de neurones Fuzzy ARTMAP et Séparateurs à Vaste Marge) d'analyses multivariées qui vont servir à tirer les enseignements indispensables pour la discrimination et/ou à l'identification des produits que nous avons caractérisés. Enfin, nous nous intéressons à la notion de la fusion des données vue comme une stratégie primordiale pour les systèmes hybrides. Nous décrivons principalement les trois approches qui en découlent: le niveau d'abstraction bas, intermédiaire et haut.

Le quatrième chapitre est scindé en deux grandes parties. La première partie est dédiée à l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus sur la caractérisation de la drogue, des fromages de vache et de chèvre et les eaux potables et usées par le dispositif du nez électronique. L'analyse du Cannabis par la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM) sera également discutée. La deuxième partie présentera les résultats obtenus sur la caractérisation des eaux minérales, des eaux de rejets domestiques et hospitaliers et l'eau du fleuve Rhône par les dispositifs de langues électroniques. La CPG-MS a été utilisée pour des échantillons des eaux minérales et usées pour valider les résultats obtenus.

Le cinquième chapitre rassemble les travaux résultant de la caractérisation de trois produits de l'agroalimentaire par les systèmes multicapteurs hybrides. La première application concerne l'utilisation de la langue électronique hybride pour la discrimination de bières. La seconde vise la caractérisation de onze variétés de jus de fruits tunisiens par la combinaison des données du nez électronique et de la langue électronique potentiométrique. La dernière application propose l'association du nez électronique et de la langue électronique voltammétrique pour discriminer et identifier les huiles d'olives collectées de cinq régions différentes du Maroc. La fusion des données des systèmes multicapteurs individuels a été optimisée en se basant sur la sélection des variables pertinentes pour mieux caractériser les produits en question.

Bibliographie

- [1] K. Persaud and G. Dodd, Analysis of Discrimination Mechanisms in the Mammalian Olfactory System Using a Model Nose, *Nature*, 299 (1982) pp. 352–355.
- [2] K. Toko, Electronic Sensing of Tastes, *Sensor Update*, 3 (1998) pp. 131–160.
- [3] N. El Barbri, A. Amari, M. Vinaixa, B. Bouchikhi, X. Correig and E. Llobet. Building of a metal oxide gas sensor-based electronic nose to assess the freshness of sardines under cold storage. *Sensors & Actuators B*. 2007, Vol. 128, pp. 235–244.
- [4] K. Sghaier, H. Barhoumi, A. Maaref, M. Siadat, N. Jaffrezic-Renault, Classification and Discrimination of Different Tunisian Water Samples Using an Electronic Tongue, *Sensor Letters*, 7 (2009) pp. 683–688.
- [5] M. Castro, B. Kumar, J-F Feller, Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors, *Sensors and Actuators B*, 159 (2011) pp. 213–219.
- [6] L. Bueno and T.R.L.C. Paixao, A copper interdigitated electrode and chemometrical tools used for the discrimination of the adulteration of ethanol fuel with water, *Talanta*, 87 (2011) pp. 210–215
- [7] A. D’Amico, C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, E. Martinelli, G. Pennazza, M. Santonico, M. Bernabei, C. Roscioni, G. Galluccio, R. Bono, E. Finazzi Agro and S. Rullo, Olfactory systems for medical applications, *Sensors and Actuators B*, 130 (2008) pp. 458–465.
- [8] K. Woertz, C. Tissen, P. Kleinebudde and J. Breitkreutz, Taste sensing systems for pharmaceutical applications, *International Journal of Pharmaceutics*, 417 (2011) pp. 256–271.
- [9] P.A. Rodriguez, T.T. Tan and H. Gygax, *Cosmetics and Fragrances, Handbook of Machine Olfaction*, Chapter 24, (2002) 561–577.
- [10] C. Guitton, A. Ruffien-Ciszak, P. Gros and M. Comtat, Voltammetric sensors for the determination of antioxidant properties in dermatology and cosmetics, *Comprehensive Analytical Chemistry*, 49 (2007) pp. 163–180.
- [11] A.D. Wilson, Diverse Applications of Electronic-Nose Technologies in Agriculture and Forestry, *Sensors*, 13 (2013) 2295–2348.
- [12] M Gutiérrez, S. Alegret, R. Cáceres, J. Casadesús, O. Marfà, M. del Valle, Nutrient solution monitoring in greenhouse cultivation employing a potentiometric electronic tongue, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (2008) pp. 1810–1817.
- [13] L. Moreno, A. Merlos, N. Abramova, C. Jiménez and A. Bratov, Multi-sensor array used as an “electronic tongue” for mineral water analysis, *Sensors & Actuators B*, 116 (2006) pp. 130–134.
- [14] I. Bloch, Fusion d'informations numériques: panorama méthodologique, *Proceedings of Journées Nationales de la Recherche en Robotique*, (2005) pp. 78–88.

CHAPITRE I

Systèmes multicapteurs pour la sécurité alimentaire

I. Introduction

Les systèmes multicapteurs font l'objet de nombreux travaux de recherche fondamentaux et appliqués. Ils sont largement utilisés dans la sécurité alimentaire, l'environnement, la médecine, l'agriculture...

Dans le cadre de ce travail doctoral, nos travaux de recherche sont consacrés au développement des systèmes sensoriels électroniques (nez et langues artificiels) appliqués à la sécurité alimentaire et plus précisément au contrôle de la qualité des produits de l'agroalimentaire, à la détection des fraudes, etc. Il est bien établi que s'alimenter est synonyme de risque et source d'inquiétude, par conséquent, les consommateurs, situés au terme de la chaîne d'approvisionnement, cherchent des moyens pour se rassurer. Parallèlement, les producteurs essayent d'utiliser différentes stratégies pour garantir la sécurité et la qualité de leurs produits. Certes, l'analyse sensorielle (olfactive et gustative) ainsi que les méthodes analytiques classiques sont très sensibles et sélectives. Néanmoins, le coût, l'encombrement, la non-portabilité, le temps de réponse et la nécessité d'un personnel qualifié limitent leur utilisation. Par contre, pour les systèmes multicapteurs, des retombées sont attendues en termes de rapidité, portabilité, sensibilité, etc., pour mieux caractériser le produit en question.

Dans ce chapitre, nous allons exposer le cadre général de notre étude en trois parties. A cette fin, nous nous attacherons, tout d'abord, à situer la problématique dans le contexte de la sécurité alimentaire en passant en revue plusieurs méthodes analytiques et spectroscopiques utilisées pour la caractérisation des produits agroalimentaires. Ensuite, nous nous intéresserons à la présentation des systèmes multicapteurs comme outils d'analyses des odeurs et des saveurs, leurs analogies aux systèmes olfactif et gustatif humain, leurs principes de fonctionnement et leurs domaines d'applications. Nous dresserons également un état de l'art sur les différentes familles de capteurs généralement employées pour les dispositifs du nez et des langues électroniques, et nous évoquerons les avantages et les limitations de certains types de capteurs. Enfin, nous décrirons les différents systèmes multicapteurs hybrides, leurs champs d'applications et les avantages qu'ils offrent en comparaison avec les systèmes multicapteurs simples.

II. Généralités sur la sécurité alimentaire

II.1. Contexte de l'étude

Avant de développer les cas précis pour lesquels cette étude est consacrée, il est indispensable de dresser un cadre général de la situation de la sécurité alimentaire en vigueur dans les cinquante dernières années, pour montrer l'importance et la nécessité d'une telle recherche.

Le terme "sécurité alimentaire" n'est pas récent, il a vu son émergence au milieu des années 1970, lorsque le sommet mondial sur l'alimentation tenu en 1974 a défini la sécurité alimentaire en réponse au nombre de plus en plus important de personnes affectées par la faim. A l'époque, la notion de la sécurité alimentaire a d'abord été définie comme l'accès permanent, de tous les individus, à suffisamment de nourriture pour mener une vie saine et active [1]. En 1996, les participants au sommet mondial de l'alimentation tenu à Rome ont adopté une nouvelle définition de la sécurité alimentaire:

«La sécurité alimentaire existe lorsque tous les êtres humains ont, à tout moment, un accès physique et économique à une nourriture suffisante, saine et nutritive leur permettant de satisfaire leurs besoins énergétiques et leurs préférences alimentaires pour mener une vie saine et active [2].»

Cette définition a fait implicitement référence aux quatre dimensions de la sécurité alimentaire: la disponibilité, l'accès, la stabilité et l'utilisation. Ces quatre critères, dans lesquels le consommateur a confiance et qui lui apportent les nutriments nécessaires, font partie des besoins fondamentaux de la personne. Les consommateurs veulent savoir ce qu'ils mangent. Ils veulent connaître comment les produits alimentaires sont élaborés du fait de l'industrialisation de la chaîne alimentaire qui implique de nombreuses interventions et modifications des produits. Ils sont en quête d'aliments « vrais », « authentiques », « naturels » ou « traditionnels ». Une étude menée par le Centre de Recherche pour l'Étude et l'Observation des Conditions de Vie (Crédoc) en 1999 met en évidence les attentes des consommateurs en termes d'alimentation [3]: des produits plus sains et de meilleure qualité nutritionnelle, des produits plus sûrs, des produits de meilleure qualité gustative, et des produits plus respectueux de l'environnement. Selon une autre étude du Crédoc, menée en 2001, les consommateurs se tournent vers des aliments qui leur offrent une certaine garantie en matière de qualité, de fraîcheur et de sécurité [4]. Ainsi, les problèmes de qualité, traçabilité, et de sécurité alimentaire constituent, aujourd'hui, une préoccupation d'une grande importance, et que les organismes de protection des consommateurs, à travers le contrôle, ont le devoir de s'assurer que ce droit soit garanti. Même s'il y a plusieurs définitions de ce qu'est le contrôle officiel des denrées alimentaires, celle qui est retenue par l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), précise qu'il s'agit de «toutes les activités obligatoires et nécessaires pour

garantir la qualité et l'innocuité des produits alimentaires». Par conséquent, le rôle des laboratoires est essentiel pour contrôler les aliments. Le personnel du laboratoire est chargé de confirmer ou d'infirmer les craintes des inspecteurs concernant la conformité des échantillons de produits alimentaires. Il doit aussi confirmer la qualité et l'innocuité des aliments en vérifiant si les niveaux et seuils obligatoires de contaminants, d'additifs, ou de tout autre produit réglementé, sont atteints et si les produits satisfont bien aux normes alimentaires obligatoires. Pour ce faire, les laboratoires ont recourt à des méthodes d'analyses couvrant l'odeur, le goût et la couleur. Ces analyses sont souvent assurées par des appareils très sophistiqués qui répondent aux soucis des enquêteurs en terme de fiabilité des résultats mais non pas en terme de rapidité et analyses sur site (*in situ*). Dans cette optique, la tendance actuelle des analyses des produits de l'agroalimentaire est dirigée vers le monde des capteurs. Ainsi, et dans ce contexte, des capteurs chimiques et électrochimiques dédiés aux analyses en milieu gazeux et aqueux sont utilisés pour contrôler la sécurité alimentaire en terme de qualité, traçabilité, détection de fraudes et falsification, etc.

II.2. Méthodes d'analyses olfactométriques

Comme nous l'avons déjà mentionné, un produit alimentaire peut revêtir plusieurs formes de qualité qui sont liées à ses caractéristiques observables et abstraites: la qualité hygiénique, nutritionnelle, sensorielle, réglementaire, etc. Pour les consommateurs, la qualité d'un produit alimentaire est souvent liée, entre autres, à l'odeur à travers les composés volatils. Par conséquent, il convient d'analyser cet aspect olfactif tout en prenant en compte l'odeur du produit en question. Les méthodes d'analyses traditionnelles qui permettent de caractériser la dimension olfactive des produits sont nombreuses. Dans ce qui suit, nous nous limiterons à des techniques les plus utilisées.

II.2.1. Mesure des odeurs par analyse sensorielle

L'analyse sensorielle est un outil puissant employé en industrie agroalimentaire pour évaluer la qualité d'un produit. Dans sa dimension olfactive, l'évaluation sensorielle consiste à décrire l'ensemble des caractéristiques organoleptiques du produit agroalimentaire, grâce à un panel d'experts entraînés à cette tâche. Pour la description sensorielle olfactive des produits, le panel définit, en fonction de l'odorat, un ensemble de descripteurs rigoureusement choisis pour leur pertinence et assortis chacun d'une note. L'ensemble des descripteurs ainsi mis au point et quantifiés constitue le profil sensoriel du produit [5]. Grâce à leurs profils, les produits peuvent être positionnés les uns par rapport aux autres. Les profils sensoriels peuvent également être corrélés à des données consommateurs dans le but par exemple de traduire l'acceptation ou le rejet du consommateur face au produit, ou à des données instrumentales dans le but par exemple de relier les caractéristiques physico-chimiques du produit à son profil sensoriel [6]. Cependant, la mise en place

d'un jury d'experts demande un effort considérable avant d'effectuer des évaluations fiables et objectives. Le recrutement et l'entraînement du groupe de panélistes représentent un investissement long et coûteux. De plus, les performances des panélistes peuvent être affectées par différents facteurs externes tels que la maladie, le stress, la fatigue, etc. Toutefois, l'analyse sensorielle olfactive reste la méthode de choix couramment employée en industrie agroalimentaire, pour l'analyse des odeurs.

II.2.2. Méthodes analytiques

Outre l'analyse sensorielle olfactive, les méthodes analytiques peuvent assurer la caractérisation des odeurs des produits alimentaires d'une manière fiable et objective à savoir: la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM) et la Spectrométrie à Mobilité Ionique (IMS). Une description non exhaustive est donnée dans les paragraphes qui suivent. Ces deux méthodes présentent beaucoup d'avantages, mais également des limitations notamment le coût des appareils, de leur maintenance et de la formation du personnel qualifié, la non-portabilité, le temps de réponse entravant leurs utilisations *in situ*. Plus récemment, sont apparues des techniques, connues sous le nom de «nez électroniques», remédiant les inconvénients des méthodes analytiques classiques.

II.2.2.1. Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-MS) [7]

Elle est fondée sur la séparation des constituants présents dans un mélange odorant. Elle fournit deux informations : d'une part, quantitative, car une séparation préalable des produits facilite la détermination de leur concentration et, d'autre part, qualitative en identifiant chaque composé à partir de son spectre de masse spécifique (Figure I.1). Son emploi depuis les années 1980 a révolutionné le monde de la chimie analytique et en particulier les secteurs dédiés à l'étude des arômes. Actuellement, cette méthode continue à faire ses preuves dans le domaine de l'agroalimentaire mais aussi dans bien d'autres domaines tels que l'environnement, la pétrochimie, la cosmétique etc. Cependant, cette approche présente une limite majeure en dehors même de considérations économiques et de sa longueur de mise en œuvre. Cette technique ne permet pas de déterminer la nature de l'odeur globale telle qu'elle est perçue lors d'une analyse sensorielle [8]. En effet, elle ne tient pas compte des synergies ou des antagonismes qui peuvent exister entre les composés présents dans le mélange odorant. Par ailleurs, l'intensité d'une odeur n'est pas toujours proportionnelle à la concentration d'un ou de plusieurs composés. Il est courant qu'une molécule présente en très faible quantité soit responsable d'une odeur très intense et très caractéristique comme c'est le cas du 2,4,6-trichloroanisole dans le vin. A l'inverse, il arrive souvent qu'une molécule ayant un pic chromatographique intense ne soit responsable d'aucune odeur.

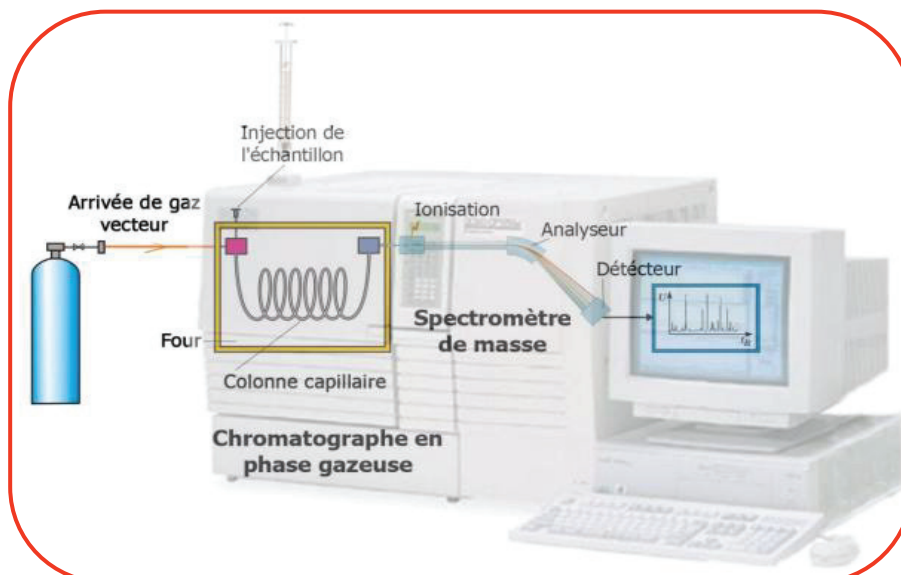


Figure I.1: Principe de la CPG-MS.

II.2.2.2. Spectrométrie à Mobilité Ionique (IMS) [9]

Depuis de nombreuses années, la Spectrométrie à Mobilité Ionique (IMS) a démontré ses capacités à analyser des composés gazeux à l'état de trace. Même si son premier emploi était orienté vers le domaine de la sûreté (militaire, douanière, etc.), elle a pu s'épanouir vers d'autres champs d'application, notamment, la médecine, la pharmacie, l'environnement et l'industrie alimentaire [10]. La mobilité ionique est la mesure de la vitesse des molécules ionisées dans un gaz sous l'influence d'un champ électrique homogène. L'ion est entraîné par le champ électrique et ralenti par les collisions avec le gaz comme représenté sur la figure I.2. Une mesure de mobilité ionique consiste à déterminer le temps nécessaire à un ion pour parcourir la distance du tube. Les ions se déplacent à une vitesse constante, leurs temps de diffusion dépendront de leurs sections efficaces de collision et donc de leurs conformations. Plus sa conformation est dépliée, c'est-à-dire plus sa section efficace de collision est élevée, plus la force de frottement sera grande. La mobilité ionique est une technique analytique qui permet (i) de faire de la séparation d'ions en fonction de leurs conformations (ii) de déterminer la section efficace de collision d'un ion (iii) et de remonter ainsi à sa géométrie.

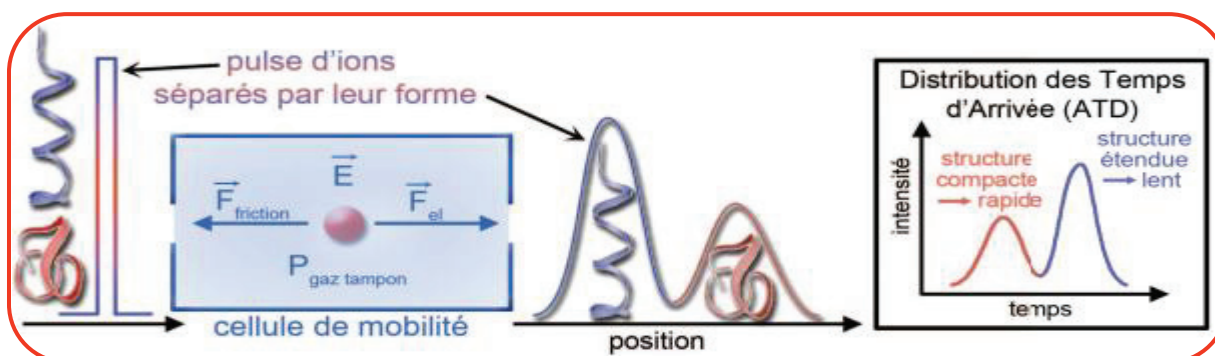


Figure I.2: Principe de la mesure de mobilité ionique.

II.2.2.3. Analyse par les nez électroniques

Avec l'avènement des capteurs, une nouvelle approche destinée à la caractérisation des produits, en particulier, de l'agroalimentaire a vu le jour. Ces dernières années, les nez électroniques qui sont des méthodes sensorielles olfactives électroniques sont bien placés pour surmonter tous les handicaps qui défavorisent les méthodes classiques. A travers des empreintes olfactives numériques, le nez électronique peut ainsi caractériser le produit en question.

II.3. Méthodes d'analyse des saveurs

Il existe actuellement une forte demande d'actions de recherche dans le domaine de la caractérisation des saveurs des aliments. Souvent initiée par les consommateurs, cette demande a été relayée par les filières agroalimentaires. Si la qualité d'un produit alimentaire dépend en premier lieu de caractéristiques physiques, chimiques, nutritionnelles ou encore bactériologiques, les produits doivent répondre également aux attentes sensorielles des consommateurs. Parmi les aspects sensoriels, la dimension gustative joue un rôle important et rend le contrôle de la saveur, à travers l'étude des espèces ioniques, primordial pour l'évaluation de la qualité des produits. Les techniques classiques qui permettent de caractériser la dimension gustative des produits sont: l'analyse sensorielle gustative, les analyses spectroscopiques et les analyses électrochimiques.

II.3.1. Analyse sensorielle gustative

L'analyse sensorielle recouvre un ensemble de techniques et de pratiques destinées à mesurer et à interpréter de façon systématique les perceptions de l'Homme. Comme dans le cas de l'analyse sensorielle olfactive, l'évaluation sensorielle gustative consiste à décrire l'ensemble des caractéristiques organoleptiques du produit agroalimentaire, grâce à un jury d'experts en dégustation appelé «Goûteurs ou Dégustateurs». Ce panel doit être parfaitement entraîné de façon à reconnaître les saveurs des produits de l'agroalimentaire notamment l'acidité, l'amertume et le sucré et également les sensations d'astringence et de chaleur. Cette étape est indispensable pour déterminer si les produits ne sont pas atteints d'agueusie et pour évaluer leur acuité et leur qualité. Il est à noter que le vin est le produit qui suscite beaucoup d'attention en analyse sensorielle gustative [11].

II.3.2. Méthodes spectroscopiques

L'analyse spectroscopique des goûts alimentaires fait le plus souvent appel à une séparation des composés ioniques par la Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à la Spectrométrie de Masse (HPLC-MS) ou bien par la Spectroscopie Infrarouge (IR), ou encore la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), etc. Ces analyses sont précises mais elles nécessitent

un appareillage relativement lourd et onéreux. Plus récemment sont apparues des techniques sans séparation préalable des composés ioniques, connues sous le nom de « langues électroniques ».

II.3.2.1. Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à la Spectrométrie de Masse (HPLC-MS) [7]

Parmi les techniques chromatographiques dont la phase mobile est un liquide, la HPLC-MS est la plus connue. C'est une technique de séparation analytique en fonction de l'hydrophobicité des molécules d'un composé ou d'un mélange de composés. Cette forme de chromatographie est fréquemment utilisée en biochimie, ainsi qu'en chimie analytique, et, son champ d'application recouvre une grande partie du domaine de l'agroalimentaire [12]. Un fluide ou « phase mobile » parcourt une colonne ou « phase stationnaire ». Le mélange à séparer, dilué dans la phase mobile, est injecté à l'entrée de la colonne. Les constituants du mélange injecté se déplacent moins vite que la phase mobile dans la colonne, générant un phénomène appelé rétention. Les solutés sont retenus suivant leur propriété physico-chimique par la colonne et sont élués les uns après les autres. A la sortie de la colonne, un détecteur permet d'enregistrer et d'obtenir un signal en fonction du temps. L'enregistrement, appelé chromatogramme, est caractérisé par les temps de rétention de chaque soluté. Le temps de rétention (temps au bout duquel un composé est élué dans la colonne et détecté) caractérise l'aspect qualitatif d'un composé. L'amplitude des pics, ou l'aire sous les pics, et le signal de la ligne de base (signal constant correspondant à la phase mobile seule) permettent de mesurer la concentration de chaque soluté présent dans le mélange initialement injecté (aspect quantitatif). La figure I.3 résume le schéma de principe de base d'un appareillage HPLC-MS.

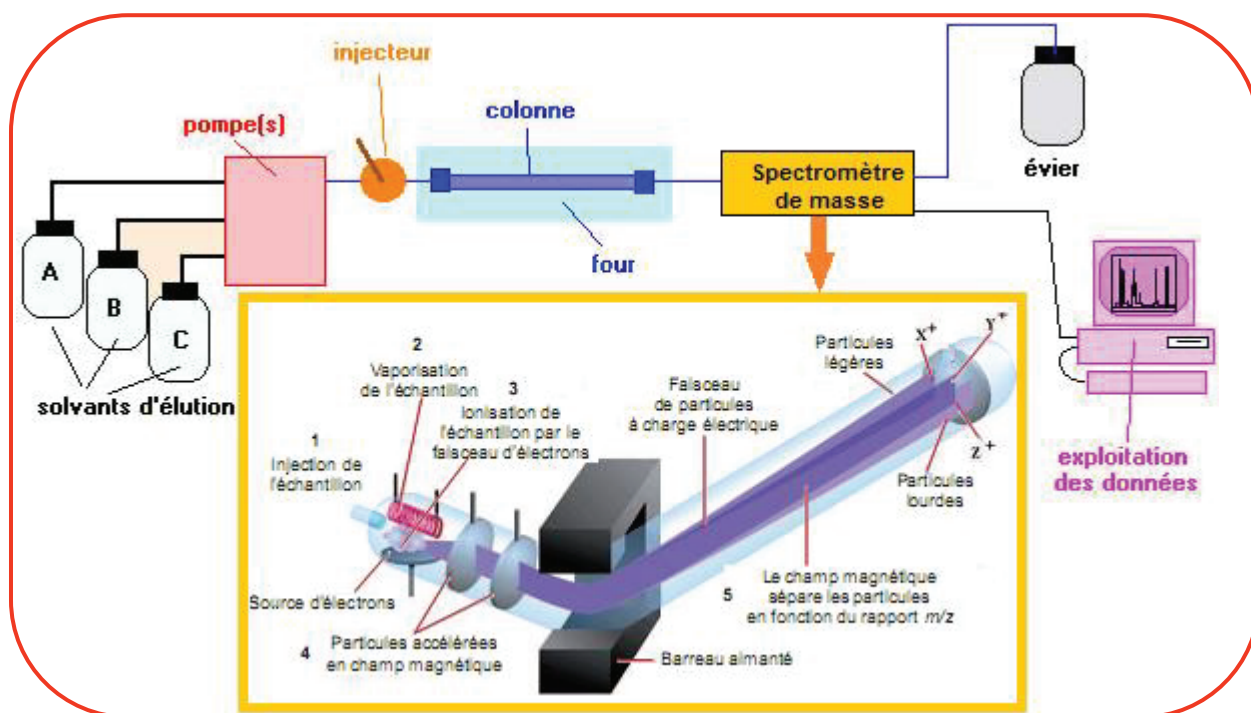


Figure I.3: Principe de l'HPLC-MS.

La détection par spectrométrie de masse (MS) est basée sur l'ionisation de molécules sous l'action d'une énergie élevée qui conduit à la rupture des liaisons interatomiques et par conséquent à l'apparition de fragments chargés (z) ayant une masse déterminée (m) et caractérisés par le rapport m/z . Ces caractéristiques offrent des informations sur la structure de molécules étudiées.

II.3.2.2. Spectroscopie Infrarouge (IR) [13]

La Spectroscopie Infrarouge (IR) est un outil de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [13]. Les applications analytiques de la spectroscopie IR sont extrêmement diversifiées et s'étendent à toutes les filières des industries agroalimentaires. Il existe également de très nombreuses applications dans les industries non alimentaires, en particulier, dans la chimie, la pharmacie, l'industrie pétrolière, etc.

La spectroscopie infrarouge consiste en l'enregistrement de la variation de l'intensité du rayonnement infrarouge après interaction avec l'échantillon, en fonction de la fréquence. Celle-ci est exprimée en cm^{-1} (nombre d'onde = inverse de la longueur d'onde), alors que l'intensité du rayonnement est exprimée en % d'énergie transmise. Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde: le lointain IR entre 25 et 1000 μm ($4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$), le moyen IR entre 2,5 et 25 μm ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. Ainsi, la spectroscopie IR est un moyen puissant de caractérisation pour identifier les groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [14].

II.3.2.3. Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) [15]

La Spectrométrie d'Absorption Atomique est une méthode de dosage d'éléments chimiques fondée sur l'absorption des radiations atomiques en phase vapeur. Elle convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à ceux des composants majeurs. En Spectroscopie d'Absorption Atomique, les éléments sous forme d'analytes sont transformés à l'état d'atome libre dans un dispositif d'atomisation par apport d'énergie thermique. Ces atomes sont capables d'absorber des rayonnements d'éléments spécifiques. Autrement dit, une source de rayonnement discrète émet des radiations dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité des atomes de l'échantillon à analyser. Par ailleurs, l'échantillon est atomisé soit par une flamme ou un four en graphite. Le rayonnement passe ainsi au travers de l'atomiseur et est en partie absorbé. Le rayonnement émergent (non absorbé) passe alors par un monochromateur jusqu'à un photodétecteur et un système de réduction des données. L'absorption est ensuite mesurée et celle-ci est une fonction linéaire de la concentration de l'analyte [15].

II.3.2.4. Analyse par les langues électroniques

Avec l'émergence des microsystèmes dans le début des années 80, nous assistons de plus en plus au développement de dispositifs miniaturisés, portables, «intelligents», intégrant le (ou les) capteurs, son alimentation, l'électronique de traitement et bien d'autres éléments pour la caractérisation en milieu liquide; on parle alors de langues électroniques.

III. Systèmes multicapteurs

III.1. Généralités

L'utilisation des systèmes multicapteurs pour la caractérisation d'un échantillon solide ou liquide est une technique qui a connu un très fort engouement ces dernières années. Par ailleurs, ces dispositifs font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches car leurs applications technologiques sont légion: ils permettent de déterminer en quelques minutes, voire quelque secondes, la composition d'un produit alimentaire, de surveiller le niveau de pollution de l'air ou de l'eau, de dépister certaines maladies de façon non invasive, etc. Nous nous sommes également rendus compte qu'ils pourraient constituer un outil précieux pour la lutte contre la drogue [16], ce qui explique en grande partie le vif intérêt qu'ils suscitent actuellement. Un des enjeux majeurs aujourd'hui est leur miniaturisation qui multiplierait à l'infini leurs possibilités d'utilisation. Les multicapteurs de gaz sont une partie intégrante des nez électroniques alors que ceux en liquide constituent, à l'aide d'une intelligence artificielle, les langues électroniques. Récemment, un nouveau concept a vu le jour, ce sont les nez électroniques hybrides, les langues électroniques hybrides et les systèmes sensoriels électroniques hybrides qui combinent, à la fois le nez et la langue électroniques.

III.2. Nez électroniques

III.2.1. Définition

Les premiers travaux portant sur le développement d'un appareil spécifiquement destiné à la mesure des odeurs remontent aux années 60. Le terme nez électronique n'est cependant apparu dans la littérature qu'une vingtaine d'années plus tard suite aux recherches menées à l'Université de Warwick en Grande Bretagne par le groupe de Dodd et Persaud [17]. Issu de la même université et un des chercheurs pionniers dans le domaine des nez électroniques, Julien W. Gardner a publié la définition suivante: un nez électronique est un instrument qui consiste en une association de capteurs chimiques avec des sensibilités spécifiques et qui est en mesure de reconnaître des odeurs complexes à l'aide de méthodes de reconnaissance de formes [18]. L'objectif majeur du nez électronique dans les applications de la sécurité alimentaire est de constituer une alternative des techniques d'analyses classiques chimiques tout en répondant aux exigences de portabilité, de rapidité, de faible coût et des

analyses sur site. Certes, les techniques précédemment décrites ont l'avantage de fournir des données précises, cependant, ce sont des instruments qui permettent difficilement d'obtenir une estimation rapide de toutes les espèces chimiques détectées et ils sont très chers et volumineux [19].

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons tenter de décrire le principe de fonctionnement du nez électronique, ensuite passer en revue les principaux types de capteurs chimiques employés dans les dispositifs de nez électroniques.

III.2.2. Principe de fonctionnement du nez électronique

Le principe de fonctionnement d'un nez électronique est similaire à celui du nez humain. A l'inhalation, les molécules volatiles qui se trouvent dans l'espace de tête de l'échantillon entrent en contact avec les cellules nerveuses au niveau de l'épithélium provoquant un signal électrique qui est transmis au cerveau. Un schéma explicatif du principe de fonctionnement du nez humain est représenté sur la figure I.4. La « sélectivité croisée » des capteurs permet d'établir une "empreinte digitale" formée par l'ensemble des signaux émis par la série de capteurs exposés à l'échantillon. La comparaison de "l'empreinte digitale" des différents échantillons permet d'établir leur ressemblance ou appartenance à différentes classes [20].

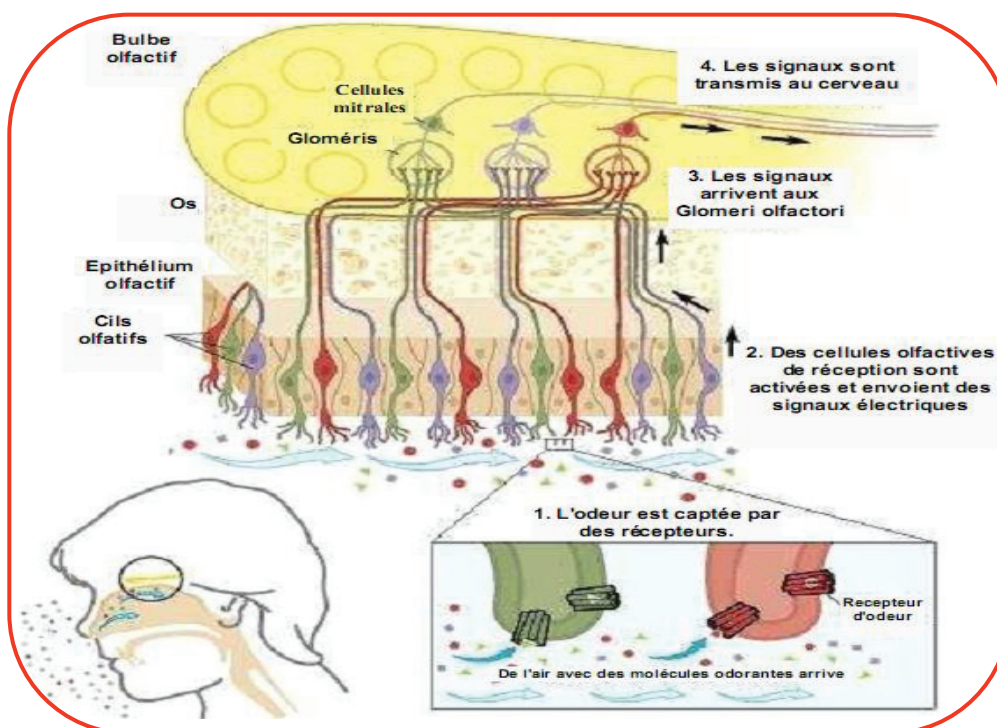


Figure I.4: Fonctionnement du nez humain.

Il ne s'agit donc pas d'une méthode purement analytique, mais bien d'une méthode de comparaison qui permet soit d'observer la ressemblance entre échantillons (par exemple la conformité de la qualité d'un produit dans la chaîne de production) soit de classer les échantillons en différentes classes selon un modèle préétabli par l'analyste (par exemple l'identification des

provenances de matières premières, degré d'altération, contamination d'un produit). La figure I.5 récapitule le principe de fonctionnement du nez artificiel présenté au sein d'un squelette olfactif humain.

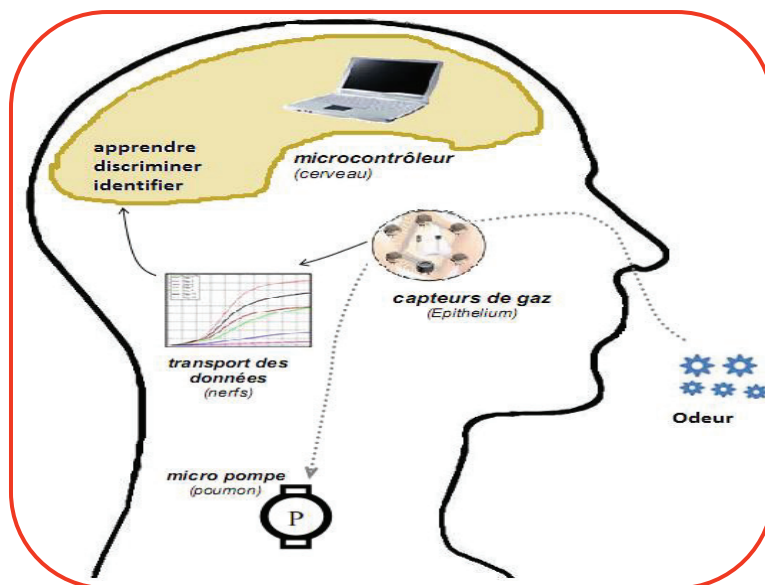


Figure I.5: Comparaison entre le nez électronique et le système olfactif humain.

L'implémentation du nez électronique dans un processus de caractérisation repose sur deux phases primordiales: une phase d'apprentissage et une phase d'indentification. Dans la première phase, une substance odorante appartenant à un mélange de nature déterminée est présenté au système. Chacune de ces substances générera un motif particulier en sortie du réseau de capteurs. Si, dans cette série de mélanges, certaines proviennent de sources équivalentes, ils devraient générer des motifs qui se ressemblent. Chaque type de motif devient dès lors une signature caractéristique d'un groupe particulier du mélange gazeux. Lors de cette phase une base de données, appelée base d'apprentissage est établie. Autrement dit, le nez électronique est parfaitement entraîné. Pour effectuer cette phase d'apprentissage, les capteurs sont caractérisés sous les différentes odeurs désirées. Chacune des réponses collectées pour la matrice de capteur est alors placée dans une base de données sous forme d'une ou plusieurs variables représentatives, à la fois commune à tous les capteurs ainsi qu'aux divers comportements observés. A partir de ces données brutes, un prétraitement est alors appliqué principalement dans le but de compenser les différentes dérives que présentent ces capteurs. Ainsi, en phase d'utilisation, lorsqu'un mélange inconnu sera présenté au réseau, le système sera capable de l'identifier ou de le classer dans un groupe particulier de sources gazeuses par une reconnaissance du motif généré sur le réseau de capteurs.

III.2.3. Principales familles de capteurs utilisés

Avant d'entamer la présentation des différentes familles de capteurs utilisés pour la conception des systèmes de nez électroniques, un rappel de la définition de ces dispositifs est nécessaire.

D'abord, un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique ou chimique observée (mesurande m) en une grandeur utilisable (signal s , le plus souvent électrique), tel que $s=F(m)$. La transformation F se fait par le biais d'un corps d'épreuve sensible au mesurande, appelé aussi élément sensible, et qui assure une première traduction en une autre grandeur physique non-électrique (mesurande secondaire). Grâce à un transducteur, le mesurande secondaire est ensuite transformé en une grandeur électrique [21]. On parle d'un capteur de gaz lorsqu'au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Le principe de fonctionnement d'un capteur de gaz est schématisé dans la figure I.6.

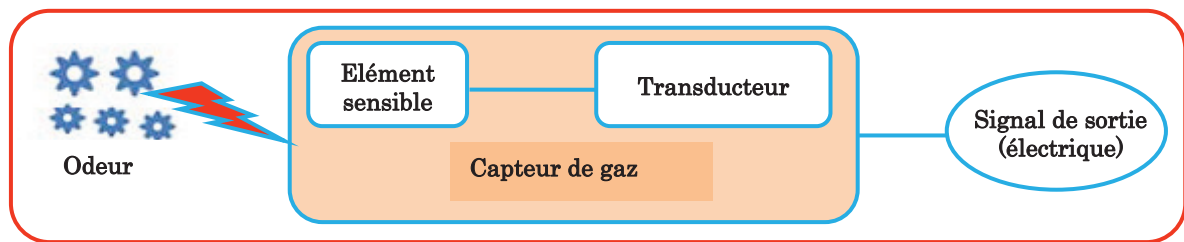


Figure I.6: Schéma de principe de transduction d'un capteur de gaz.

Il existe plusieurs familles de capteurs de gaz qui se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. Dans la littérature, on trouve, entre autres, les capteurs à base d'oxyde métallique (MOS: Metal Oxide Sensors), les capteurs à effet de champ (MOSFET: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), les capteurs à base de nanotubes de carbone, (CNTs: Carbon NanoTubes), les capteurs à base de polymères conducteurs (CPs: Conducting Polymers), les capteurs microbalances à cristal de quartz (QMB: Quartz MicroBalance), les capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW: Surface Acoustic Wave) et les capteurs à fibres optiques. Ces types de capteurs peuvent être classés en fonction de leur principe de détection. Le tableau I.1 donne un aperçu du principe de détection de quelques types de capteurs.

Tableau I.1: Classification des capteurs de gaz selon leur principe de détection.

Types de capteurs	Effet utilisé	Grandeur de sortie mesurée
Oxydes métalliques	Conductivité électrique	Conductance, résistance
Polymères conducteurs	Conductivité électrique	Conductance, résistance
Microbalances à Quartz	Piézo-électricité	Fréquence
Ondes Acoustiques de Surface	Piézo-électricité	Fréquence
Optiques	Fluorescence	Intensité lumineuse
MOSFET	Conductivité électrique	Conductance, résistance

Ci-dessous, on décrira la technologie de fabrication des principaux réseaux de capteurs utilisés dans les nez électroniques. Dans le cadre de cette étude, les capteurs à semi-conducteur ont retenu notre attention, et par ailleurs, sont exhaustivement expliqués dans le paragraphe suivant.

III.2.3.1. Capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques

Dans nos travaux de thèse, nous avons porté une attention particulière aux capteurs de gaz à base d'oxyde métallique dont le principe est basé sur une variation de la résistance de l'oxyde. Ces capteurs sont peu coûteux, robustes avec une excellente sensibilité aux gaz.

III.2.3.1.1. Historique des capteurs à oxydes métalliques

Le principe de fonctionnement de certains oxydes métalliques, mettant en jeu des propriétés particulières de conduction électrique modulée par l'adsorption de gaz, a été mis en évidence pour la première fois en 1953 par Brattain et Bardeen [22] puis Heiland en 1954 [23]. En 1962 Seiyama [24] présentait le premier dispositif de détection utilisant un oxyde métallique tel qu'un film d'oxyde de zinc alors que le japonais Tagushi, de la société Figaro, déposa un brevet de fabrication d'un détecteur de gaz à partir du dioxyde d'étain (SnO_2). Cette même société commença alors à commercialiser les capteurs dès 1970 [25]. A l'heure actuelle, elle détient le quasi-monopole (96%) sur le marché des capteurs semi-conducteurs en Europe.

Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés aux capteurs de gaz [26-28]. De nombreuses améliorations, notamment dans les procédés de fabrication et dans la mise en forme du matériau, ont été apportées au dispositif initial: l'utilisation de dopants et divers traitements physico-chimiques dans le but d'améliorer la sensibilité du matériau, ainsi qu'une la miniaturisation des dispositifs électroniques associés pour le pilotage du capteur et le traitement du signal.

III.2.3.1.2. Description des constituants des capteurs à oxydes métalliques

a) Couche sensible à oxyde métallique

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau I.2). La première concerne les types N (conduction par électrons). Ils ont une conductivité qui diminue avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption (mécanisme prédominant dans ce type de capteurs de gaz). La seconde famille regroupe les types P (conduction par trous). Ils ont une conductivité qui augmente avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau

facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température.

Tableau I.2: Liste des principaux oxydes métalliques [29].

Oxyde métallique de type N	Gaz détectés	Oxyde métallique de type P	Gaz détectés
SnO₂	CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , Cl ₂	NiO	H ₂ , NO ₂ , Formaldéhyde
WO₃	Alcools, O ₂ , O ₃ , CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , NO ₂ , H ₂ S	PdO	CO, CH ₄
ZnO	Alcools, CO, CH ₄ , H ₂ , NO _x	La ₂ O ₃	CO ₂
TiO₂	O ₂ , CO, C ₃ H ₈ , H ₂ , NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S	TeO ₂	NO ₂
In₂O₃	O ₂ , O ₃ , CO, CH ₄ , NH ₃ , NO _x , H ₂ , Ethanol	Ag ₂ O	H ₂ , LPG
Ta₂O₅	O ₂ , O ₃ , CO, CH ₄ , H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , NO ₂ , H ₂ S	BaTiO ₃	LPG, CO ₂ , H ₂ S
Ga₂O₃	O ₂ , CH ₄ , H ₂ , NH ₃	CrNbO ₄	CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈
SrTiO₃	CO ₂	CoTa ₂ O ₆	CO, H ₂ , NH ₃
CuTa₂O₆	O ₂ , O ₃ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , H ₂ S		

Le principe de détection des gaz est basé sur des mécanismes physico-chimiques au niveau de la couche d'oxyde métallique lorsqu'elle est en présence de gaz. Il existe de nombreuses publications qui décrivent en détail ces mécanismes [30,31]; pour simplifier, chaque oxyde métallique a une température à laquelle il peut fonctionner de façon optimum. C'est cette température qui dicte les mécanismes qui se déroulent au niveau du matériau [30]. Ils sont de deux types à savoir les mécanismes de surface qui apparaissent jusqu'à 600°C et les mécanismes de volume au-delà de 600°C qui s'accompagnent d'une diffusion de gaz dans le matériau. Pour les mécanismes de surface, la détection consiste en une adsorption de gaz c'est-à-dire une fixation des molécules de gaz sur la surface du solide. Nous pouvons distinguer deux phénomènes intervenant dans l'adsorption de gaz par les oxydes métalliques: la physisorption (phénomène spontané et réversible apparaissant à température ambiante qui ne nécessite pas d'énergie d'activation) et la chimisorption (elle implique une combinaison chimique entre le gaz et l'élément sensible à haute température qui se traduit par des transferts de charges entre l'adsorbat et l'adsorbant) [31]. Un autre phénomène important dans le principe de détection de la couche sensible est la désorption. C'est un phénomène inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du substrat.

Pour la physisorption, dès que la température augmente, une désorption rapide a lieu et la physisorption disparaît. Quand à la chimisorption, elle disparaît lorsque la température est suffisamment élevée pour activer la désorption des molécules adsorbées.

De tous les oxydes du tableau I.2, le SnO_2 est le plus utilisé du fait de ses propriétés de détection intéressantes (très bonne sensibilité aux gaz). Il détecte aussi bien les gaz réducteurs tel le CO que les gaz oxydants tels les NO_x . En présence d'un gaz oxydant tel que l'oxygène, nous aurons, en règle générale, un transfert d'électrons du solide vers l'adsorbat et donc l'apparition d'une couche appauvrie en électrons qui se traduira par la formation d'une barrière de potentiel dans les joints de grains (Figure I.7 (a)). Cette barrière de potentiel va alors provoquer une diminution de la conductance du capteur.

À l'inverse, en présence d'un gaz réducteur nous aurons un transfert d'électrons de l'adsorbat vers le semi-conducteur. Ceci a pour effet de diminuer la barrière de potentiel, on obtient donc une augmentation de la conductance du capteur (Figure I.7 (b)).

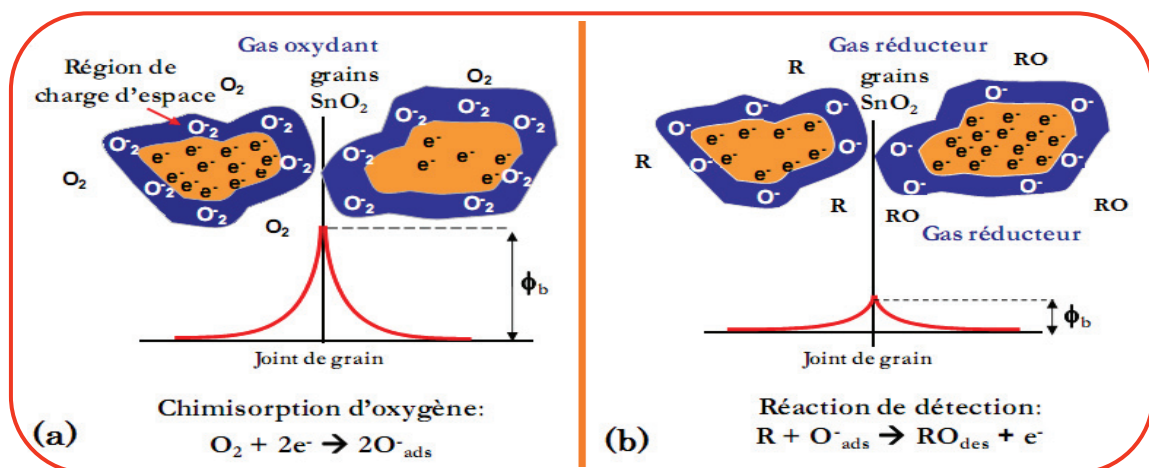


Figure I.7: Mécanisme de détection des capteurs à base de SnO_2 : a) en présence d'oxygène, b) en présence d'un gaz réducteur.

L'augmentation de la conductance en présence d'un gaz réducteur et sa diminution en présence d'un gaz oxydant sont valables pour le dioxyde d'étain, qui est un oxyde semi-conducteur de type n. Dans le cas d'oxyde semi-conducteur de type p, par exemple NiO , les phénomènes cités seront inversés. Le tableau I.3 récapitule les variations de la conductance des capteurs en fonction de la nature du gaz présent.

Tableau I.3: Variation de la conductance des capteurs à oxydes métalliques.

	Gaz réducteur	Gaz oxydant
Oxyde métallique de type n	Augmentation de la conductance	Diminution de la conductance
Oxyde métallique de type p	Diminution de la conductance	Augmentation de la conductance

b) Méthodes de dépôt de la couche sensible

Dans ce paragraphe, nous citerons les méthodes les plus répandues de synthèse de la couche sensible ainsi que son dopage, en particulier, l'évaporation réactive, le dépôt chimique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique.

▪ Évaporation réactive

De l'étain, du monoxyde ou du dioxyde d'étain sont chauffés sous faible pression partielle d'oxygène jusqu'à leur évaporation. Sous l'effet de leur énergie cinétique, les atomes ou molécules sont envoyés sur un substrat à température ambiante. Après le dépôt, les couches sont amorphes et un recuit est nécessaire. Les couches obtenues ne présentent pas d'orientation préférentielle et leur épaisseur est contrôlée par la quantité de matière. En règle générale, ces couches adhèrent mal au substrat [32].

▪ Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le principe de la méthode CVD est de faire réagir des réactifs gazeux afin de donner un produit solide. Un précurseur organométallique est vaporisé et mélangé à un flux de N_2/O_2 qui est introduit dans un réacteur à basse pression. Ce composé est alors oxydé à la surface d'un substrat chauffé à des températures comprises entre 200 et 600°C [33]. Les paramètres de synthèse sont la température de dépôt, la pression totale, les débits gazeux, la vitesse de dépôt et la durée. L'appareillage est constitué d'un dispositif de génération des réactifs en phase vapeur, un réacteur incluant un système de chauffage et un régulateur de pression. Les couches obtenues sont très compactes, très denses et leur structure est de type amorphe lorsque la température d'obtention est inférieure à 350°C. Au delà de 450°C, les couches deviennent granuleuses avec une organisation colonnaire. La taille des cristallites obtenues peut atteindre jusqu'à 250 Å d'épaisseur lors d'un recuit, favorisant la stabilisation de la couche, à 600°C [34].

▪ Pulvérisation cathodique

Le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide (cible) par le bombardement de particules énergétiques (en général des ions d'argon). La source des ions est un plasma interne à l'enceinte. Les ions d'argon chargés positivement extraits de ce plasma viennent bombarder la cible, les atomes éjectés vont se déposer sur le substrat et sur les parois de l'enceinte. Les épaisseurs des couches obtenues par cette méthode dépendent de la distance cible-substrat, du courant de pulvérisation et de la pression de travail.

c) *Système de chauffage et de mesure*

A présent, les catégories des systèmes de chauffage sont au nombre de trois: le système chauffant de type filaire, tubulaire et plateforme.

☑ **Système de chauffage de type filaire**

La structure du système de chauffage de type filaire consiste en une résistance chauffante (heater) (en général, formé par une bobine de platine (Pt)) qui joue aussi le rôle d'électrode de mesure (Figure I.8). Ce système présente quelques avantages mais aussi quelques inconvénients [35]. Les principaux avantages de cette structure, comme dans tous dispositifs monométalliques, sont une faible résistance, une faible puissance de consommation et la simplicité du dispositif d'alimentation de la résistance chauffante et de l'électrode de mesure. En revanche, l'inconvénient majeur de ce type de structure est la nécessité de faire correspondre la résistance de l'oxyde métallique avec celle de la résistance chauffante. Autrement dit, un déséquilibre entre la résistance chauffante et l'oxyde métallique entraîne une diminution des performances du capteur. Un autre inconvénient est qu'il est difficile de conserver la stabilité mécanique du capteur complet surtout si l'on travaille en mode pulsé (à température variable) qui induit l'apparition de fissures dans l'élément sensible pouvant provoquer sa destruction. En outre, il faut aussi noter que dans ce dispositif monométallique, la température de fonctionnement est difficilement contrôlable pendant la détection des gaz. Ceci est lié à la puissance électrique dissipée par le capteur induisant ainsi une dérive de réponse des capteurs [35].

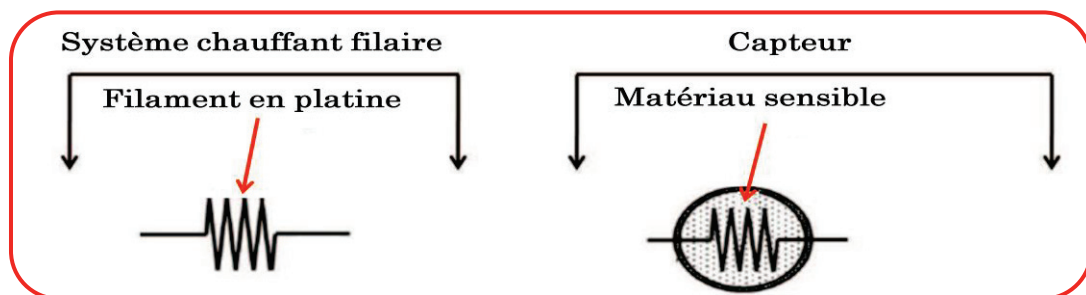


Figure I.8: Système chauffant filaire [35].

☑ **Système chauffant de type tubulaire**

Il s'agit de l'architecture typique de la gamme TGS 8XX développée et commercialisée par la société Figaro Engineering Inc. [36] et dont la structure est décrite sur la figure I.9. Ce système comprend un tube en céramique isolant et poreux, de diamètre 1 mm et longueur de 3 mm, à l'intérieur duquel se trouve le filament chauffant en platine. Les électrodes de mesure en or, sont élaborées sur les extrémités du tube. Les capteurs utilisant ce système de chauffage présente une bonne fiabilité sur une longue période, une longue durée de vie. Cependant, la plupart des capteurs

de ce type ont deux inconvénients majeurs à savoir une consommation élevée pour un fonctionnement optimal entre 300°C et 500°C (puisqu'ils nécessitent en régime nominal une puissance comprise entre 200mW et 1W) et un temps de réponse de l'ordre de 15s [37].

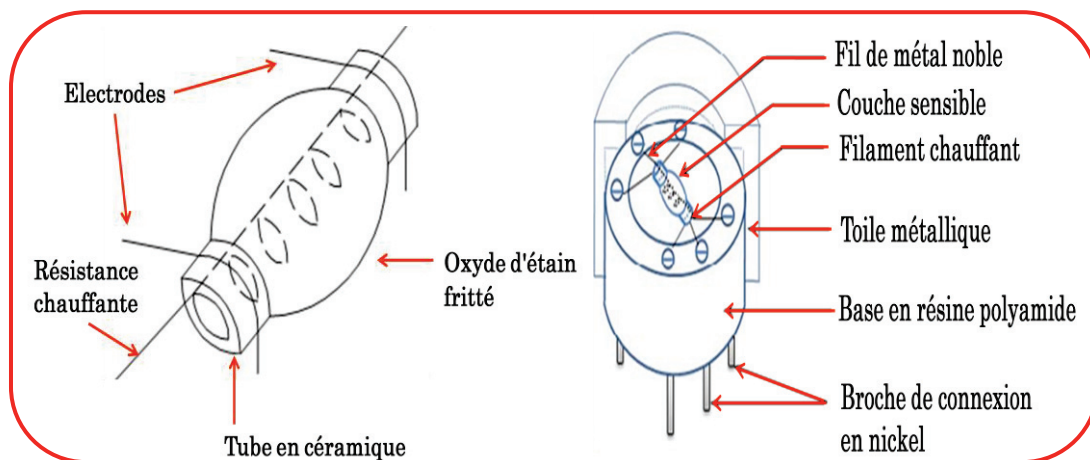


Figure 1.9: Capteur sur support tubulaire – capteur Figaro [36].

☑ **Système chauffant de type plateforme**

De nombreux articles ont été publiés sur ce type de système chauffant [35, 38-42]. Les structures de type plateforme ont l'avantage d'être compatibles avec les technologies microélectroniques. Un autre avantage de cette structure est qu'il est possible de micro-usiner la métallisation (serpentin, anneau,...). Elles peuvent être classées en deux catégories: Plateformes sur substrat et plateformes sur membrane. Pour la première catégorie, deux configurations sont possibles selon l'emplacement de la résistance chauffante; la résistance chauffante et les électrodes de mesure sont sur la même face (Figure I.10 (a)) ou bien le filament chauffant est μ -usiné sur la face arrière du substrat tandis que les électrodes de mesure sont déposées sur la face avant. Cette configuration est présentée sur la figure I.10 (b).

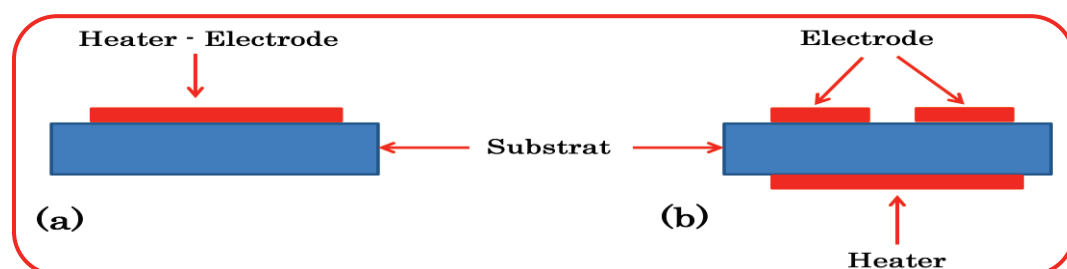


Figure I.10 : Plateforme sur substrat, a) métallisations sur la même face; b) métallisations sur double faces.

Typiquement, les plateformes sur substrat développées aussi bien industriellement qu'en laboratoire nécessitent une puissance de consommation de plusieurs centaines mW pour un fonctionnement optimal (dès 300°C). Cette consommation peut être améliorée par la réalisation

d'une structure multicouche avec des matériaux spécifiques. C'est notamment le cas du capteur CO à base de SnO_2 réalisé récemment par la société Figaro [36].

Le but principal des plateformes sur membrane est de réduire la puissance de consommation par une isolation thermique. Cet objectif est favorisé par le développement de la microélectronique qui permet la miniaturisation et l'intégration de dispositifs. La plateforme sur membrane est basée sur la technologie silicium et comporte de façon générale, un substrat en silicium sur lequel repose successivement une membrane, l'élément chauffant et les connexions électriques. Nous pouvons distinguer deux types de structures: les plateformes sur membrane suspendue qui ont un avantage d'un point de vue thermique mais sont fragiles en comparaison aux plateformes sur membrane fermée (Figure I.11). Ces dernières constituent un bon compromis entre l'aspect thermique et l'aspect mécanique.

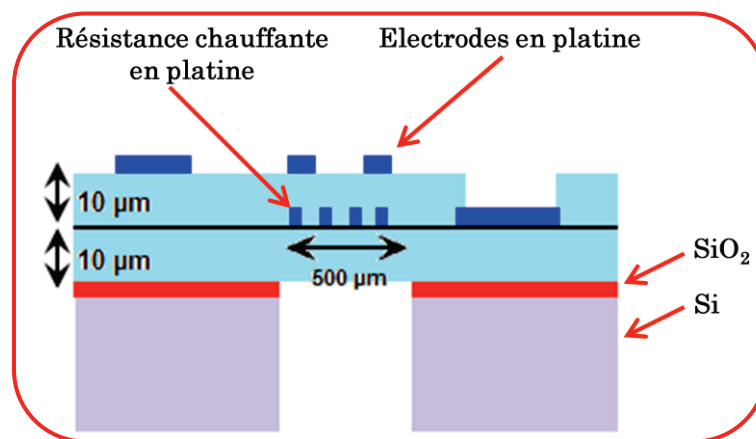


Figure I.11: Un exemple de plateforme fermée avec une membrane en silicium [43].

III.2.3.1.3. Performances et limitations des capteurs à oxydes métalliques

Dans cette partie, nous examinons les performances et limitations technologiques des capteurs à oxydes métalliques. Pour appréhender leurs performances, il est nécessaire de définir quelques critères étroitement liés aux capteurs, notamment, la Sensibilité, la Sélectivité et la Stabilité connues par la terminologie « 3S », bien entendu, entre autres.

Ci-dessous une brève définition est donnée à chacun de ces critères :

- La **Sensibilité**, par définition, est le rapport de la variation de la réponse électrique du capteur à celle de la concentration du gaz :

$$S = \frac{G_{\text{gaz}} - G_{\text{réf}}}{\Delta[\text{gaz}]}$$

Avec G_{gaz} , la valeur de conductance du capteur placé sous une concentration d'un gaz donnée et $G_{\text{réf}}$, la valeur de conductance du capteur sous gaz vecteur.

- La **Sélectivité** est définie comme le rapport de la sensibilité (S) pour un gaz sur la sensibilité pour un autre gaz, pour des concentrations identiques. C'est donc la possibilité de distinguer un gaz dans un mélange.

- La **Stabilité** est associée aux problèmes de dérives dans le temps à court et à long terme. Ces dérives se traduisent par une variation de la résistance du capteur à l'air (ligne de base) et peuvent avoir plusieurs origines liées aussi bien au matériau sensible qu'au système de chauffage.

Par ailleurs, d'autres critères peuvent caractériser les capteurs à oxydes métalliques à savoir, le temps de réponse, la reproductibilité, la réversibilité, et le temps de recouvrement. Pour plus de détails sur ces performances, le lecteur est invité à consulter l'article/ouvrage référencé [44,45].

Bien que les avantages cruciaux des capteurs à oxydes métalliques, notamment le SnO_2 , résident dans leur très bonne sensibilité à un grand nombre de gaz, une bonne reproductibilité à court terme, leurs temps de réponse et de recouvrement relativement brefs, le manque de sélectivité, la mauvaise stabilité concrétisée par une dérive de la ligne de base et une mauvaise reproductibilité de la sensibilité aussi bien à moyen qu'à long terme restent les inconvénients majeurs pour la plupart de ces capteurs. A ces inconvénients s'ajoutent d'autres éléments perturbateurs pour les capteurs à oxydes métalliques, en l'occurrence, la température, l'humidité relative et la structure de la couche sensible:

- La température intervient dans les principaux mécanismes physico-chimiques (adsorption et désorption) qui se déroulent à la surface des oxydes. La plupart des capteurs à base d'oxydes métalliques sont optimum à des températures supérieures à 200°C [46]. Le choix judicieux de la température de fonctionnement du capteur permettra donc de privilégier la sensibilité vis-à-vis d'un gaz.
- L'humidité relative dans l'atmosphère ambiante a un taux compris entre 30% et 90% et varie selon les conditions climatiques et les conditions de mesure. Il est donc logique de ne pas négliger son impact perturbateur sur l'adsorption des gaz. Plusieurs études ont d'ailleurs établi une influence de la vapeur d'eau et plus précisément des groupes hydroxyles sur la valeur de conductance du dioxyde d'étain [47].
- La structure de la couche sensible tient compte de l'épaisseur [48] et de la morphologie de la couche sensible [49]. Elle est définie par la technique employée pour synthétiser la couche sensible.

Toutes ces limitations constituent des vrais freins au développement des dispositifs de nez électroniques qui nécessitent des performances spécifiques pour des applications données. Par conséquent, de nombreuses méthodes sont étudiées depuis une vingtaine d'années pour y remédier.

C'est exactement ce qui a motivé nos travaux de recherche et qui rentrent dans les principaux objectifs de cette thèse.

III.2.3.1.4. Amélioration des performances des capteurs à oxydes métalliques

Les performances listées précédemment sont étroitement liées au mode de fabrication du capteur. Le contrôle et la maîtrise des procédés d'élaboration sont donc primordiaux pour la fiabilité de ces capteurs. En effet, durant ces dernières années, les performances des capteurs à oxydes métalliques n'ont pas cessé d'être améliorées en agissant sur le capteur lui-même par la modification des techniques physicochimiques d'élaboration (design d'électrodes, substrat, fonctionnalisation morphologie) ou en agissant mathématiquement sur les signaux de sortie (en ayant recours aux méthodes de reconnaissance de formes(voir chapitre 3)).

a) Design des électrodes et nature du substrat

Les électrodes et le substrat sont des éléments importants pour l'amélioration des performances des capteurs à oxydes métalliques. Les électrodes sont réalisées pour assurer d'une part l'alimentation du filament chauffant et d'autre part la mesure des variations de conductivité de la couche sensible. Ces connexions subissent des températures allant de la température ambiante à la température maximale de fonctionnement du capteur. Elles doivent par conséquent être de bons conducteurs, rester stables quelle que soit la température pour ne pas limiter la durée de vie du capteur. Les matériaux employés sont des métaux tels que l'aluminium, l'or, le chrome, le platine ou des associations de ces matériaux. La stabilité des connexions est d'autant plus importante pour les électrodes de mesure qu'elles ont une influence sur la mesure. Elles assurent le transfert de charges entre la couche sensible et le circuit qui récupère le signal. Ainsi, elles doivent éviter tout phénomène de diffusion dans la couche sensible qui pourraient soit améliorer les performances du capteur soit les diminuer. Par ailleurs, la géométrie des électrodes a aussi son importance car elle a une influence sur la sensibilité et sélectivité du capteur, puisqu'elle détermine la circulation du courant dans le matériau [44,45].

La nature du substrat intervient aussi dans le perfectionnement des capteurs à base d'oxydes métalliques. Même si la plupart des dispositifs ont un substrat en Si, nous pouvons trouver dans la littérature des substrats de SiC [50] ou de GaAs [51]. Pour le μ -usinage du substrat, nous pouvons distinguer deux types de gravure. Il y a la gravure humide qui consiste à immerger le substrat dans une solution qui va attaquer chimiquement la surface du wafer non-protégée. L'autre type de gravure est la gravure sèche ou plasma (gravure ionique réactive RIE et SRIE (S: sélective), gravure réactive profonde DRIE (D: Deep)). Cette dernière est une technique de gravure dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique.

b) Fonctionnalisation de la couche sensible

La fonctionnalisation ou le dopage de la couche sensible est aussi une solution très utilisée pour améliorer les performances des capteurs à oxydes métalliques. Cela consiste à ajouter des éléments catalytiques (des métaux nobles dans la plupart des cas comme le platine, le palladium, l'or, l'argent, le ruthénium) ou un autre oxyde en faible quantité avec une répartition homogène sur la surface. Cela permet de modifier le comportement de l'oxyde métallique très significativement (amélioration de la sensibilité vis-à-vis d'un gaz mais aussi suppression de la sensibilité vis-à-vis d'autres gaz). Mais les effets les plus significatifs suite à ce dopage se traduisent par une amélioration de la sensibilité pour certains gaz, amélioration aussi du temps de réponse et une modification de la température de fonctionnement [52-55]. Néanmoins, il reste difficile de choisir un dopant pour un gaz précis. L'ajout d'un dopant modifie considérablement les propriétés de l'oxyde métallique et plusieurs dopages différents peuvent améliorer la détection d'un gaz dans un mélange.

III.2.3.2. Autres familles de capteurs

Après un rappel exhaustif sur les capteurs à base d'oxyde métalliques, nous allons citer d'autres familles de capteurs, qui sont rencontrées dans la mise en œuvre des nez électroniques.

☑ Capteurs à base de nanotubes de carbone (CNT)

Ce n'est qu'en 1991, que les nanotubes de carbone, mis en évidence dès 1952 par des scientifiques russes, ont été remis sur le devant de la scène scientifique par Iijima au «NEC Fundamental Research Laboratory» au Japon [56]. Suite à cette redécouverte, la communauté scientifique s'est largement penchée sur les propriétés uniques et remarquables de ces structures. En effet, un nanotube de carbone est un arrangement cylindrique d'atomes de carbone, disposés dans une structure planaire hexagonale, présentant des rapports de forme pouvant dépasser les 1/1000. Aujourd'hui, on distingue deux sortes de nanotubes: les nanotubes monoparois et multiparois (Figure I.12). Les nanotubes monoparois (Single Walled Carbon Nanotube ou SWCNT) sont constitués d'une seule paroi graphitique, alors que les nanotubes multiparois (Multi Walled Carbon Nanotubes ou MWCNT) sont constitués de plusieurs parois graphitiques. Le caractère immédiatement frappant de ces objets, qui est à l'origine de leur appellation, est leur dimension: leur longueur peut atteindre plusieurs microns alors que leur diamètre est de l'ordre du nanomètre. La deuxième caractéristique des nanotubes est la nouvelle structure du carbone comparativement à celles déjà bien connues dans le graphite et le diamant. La modélisation des bandes d'énergies d'un nanotube de carbone a montré que sa conductivité électrique dépend de son hélicité, donc de ses indices de chiralité, et que tous les CNTs possèdent une bande interdite, donc un comportement semi-conducteur. Néanmoins, il existe un cas particulier pour lequel un nanotube de carbone peut

présenter un comportement métallique. Les dimensions nanométriques des CNTs leur confèrent une conduction d'électricité de type particulière, dite balistique [57,58]. Si la résistance intrinsèque d'un nanotube isolé est quasi nulle, sa résistance totale dépend d'autres types de résistances à savoir: la résistance quantique [59] et la résistance de contact à l'interface métal/nanotube [60]. En plus de leur transport balistique du courant, les CNTs peuvent supporter une forte densité de courant [61]. La résistance des capteurs à base de CNTs dépendent directement du caractère oxydo-réducteur des molécules de gaz à étudier. Ces avantages ont fait des capteurs à base de CNTs les plus utilisés dans les différentes applications des nez électroniques.

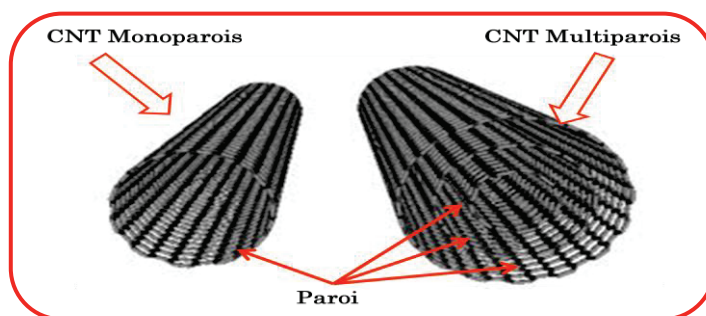


Figure I.12: Nanotubes de carbones monoparois (SWCNT) et multiparois (MWCNT).

☑ Capteurs à base de polymères conducteurs

Ce sont des semi-conducteurs organiques formés par oxydation anodique d'un monomère dans une solution électrolytique. La polymérisation électrochimique conduit à la formation d'un radical cationique qui va initier le début de croissance d'un film de polymère jusqu'à aboutir à la forme oxydée, conductrice souhaitée, à savoir, des chaînes de monomères polycationiques équilibrées par des anions provenant de la solution d'électrolyte [62]. Le capteur en lui-même se présente sous la forme d'un fin dépôt du polymère entre deux électrodes en or, le tout sur un substrat de type silice ou alumine. Les polymères les plus utilisés sont en premier lieu des dérivés du polypyrrole, de la polyaniline et du polythiophène. L'avantage principal des polymères conducteurs sur les autres types de capteurs est la rapidité de la cinétique d'adsorption et de désorption à température ambiante qui permet d'obtenir une réponse à un stimulus et un retour rapide à la ligne de base [63]. Leur principal désavantage est leur grande affinité pour la vapeur d'eau, dont la moindre variation produit des interférences notables sur le signal obtenu. L'exposition des capteurs à la lumière provoque une augmentation de la résistance [64]. Le principe de fonctionnement de ces capteurs est basé sur la variation de la conductivité du polymère induite par l'adsorption de composés gazeux à sa surface qui vient modifier le déplacement des électrons le long des chaînes [65]. Malgré sa forte conductivité, le polymère conducteur n'est pas un bon candidat pour concurrencer les oxydes métalliques. Les caractéristiques chimiques qui lui ont donné sa conductivité électrique sont malheureusement responsables de son instabilité à l'oxygène de l'air.

☑ Microbalances à Cristal de Quartz:

Ces capteurs sont basés sur l'effet piézoélectrique. Quand les molécules sont absorbées sur la couche polymérique déposée à la surface du cristal de quartz, la fréquence des oscillations change en fonction de la quantité de masse absorbée et, en conséquence, le changement en cours est mesuré. En effet, quand une tension alternative est appliquée aux électrodes, le réseau cristallin subit un déplacement qui produit une onde élastique de volume se propageant d'une face à l'autre du cristal. La vitesse de l'onde, et par voie de conséquence sa fréquence d'oscillation, est sensible aux changements de la masse ou de la densité du milieu en contact avec la surface du cristal (Figure I.13). Lorsque les molécules d'un gaz sont absorbées à la surface du polymère, il y a une augmentation de la masse du disque, ce qui diminue sa fréquence de résonance [66]. La principale difficulté réside dans le choix du matériau absorbant utilisé. Du coup, ce dernier va déterminer la dépendance à l'humidité du capteur, mais aussi à sa sélectivité et sa stabilité dans le temps [67]. Des films de polymères conducteurs de type polypyrrole et ses dérivés ont été utilisés pour recouvrir des capteurs microbalances à cristal de quartz (coupe AT fonctionnant à 9MHz) et appliqués à la discrimination de trois alcools et d'un aldéhyde, insaturés [68].

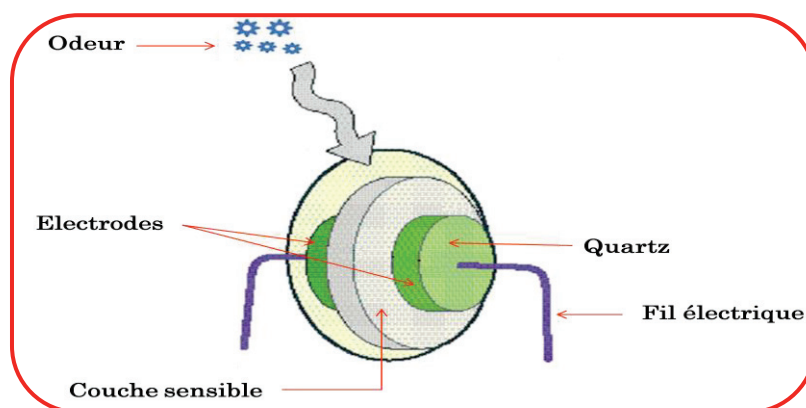


Figure I.13: Capteur microbalance à quartz.

☑ Capteurs de type MOSFET

Les MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) sont basés sur des transistors à effet de champ. Le principe consiste à intégrer sur la grille du FET une membrane sensible à l'espèce à détecter (Figure I.14). Lors de l'absorption d'un gaz accepteur ou donneur d'électrons, il va se produire une modification du potentiel de surface, et par suite de la concentration de porteurs au niveau du canal et donc de sa conductance [67]. Depuis de nombreuses années, plusieurs dispositifs ont été développés, tous basés sur le même principe, mais différant essentiellement par le choix du matériau sélectif constituant la grille du FET. En utilisant une grille de palladium on peut réaliser des dispositifs sensibles à un éventail de gaz contenant de l'hydrogène tels que certains Composés Organiques Volatils (COV), mais aussi NH_3 et H_2S . Afin d'améliorer les

temps de réponse, nous préconisons un fonctionnement à température élevée (entre 100 et 1000 °C) ce qui justifie la présence d'un circuit de chauffage en périphérie du FET.

Leur principal inconvénient vient du fait que la réaction catalysée produite doit pouvoir traverser de manière répétitive la couche du métal poreux pour modifier le nombre de porteurs dans le canal [69].

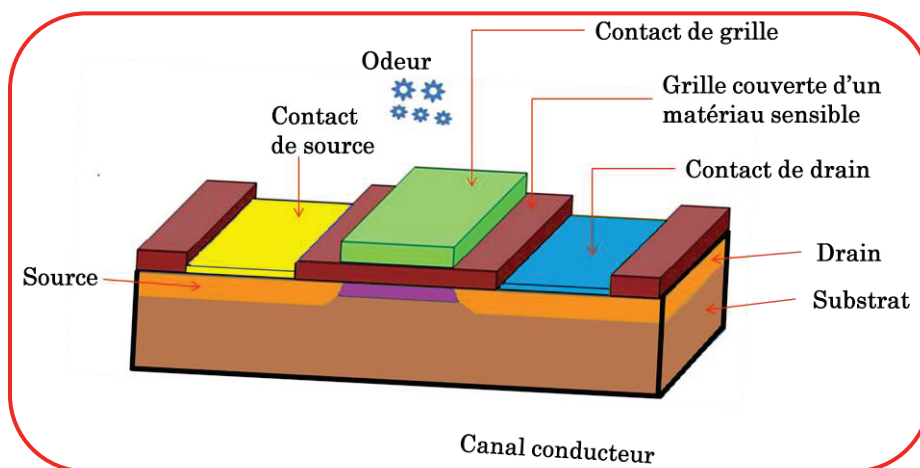


Figure I.14: Capteur de type MOSFET.

Le lecteur intéressé trouvera une description détaillée sur les capteurs de gaz exploités dans les différentes applications de nez électroniques dans les références [70,71].

III.3. Langues électroniques

III.3.1. Définition

Comme nous l'avons vu plus haut, les langues électroniques peuvent être utilisées comme un moyen de caractérisations des produits de l'agroalimentaire en milieu liquide. Cette nouvelle technologie correspond à une extension du nez électronique. La qualité des produits alimentaires dépend, à la fois et entre autre, des odeurs et des saveurs. Puisque le nez électronique assure la détection des composés volatiles, la langue électronique va s'imposer pour mesurer les molécules non volatiles et les composés organiques dissous. Les premiers travaux portant sur le développement d'un appareil spécifiquement destiné à l'analyse liquide, menés par Toko et al. [72] remontent aux années 90. Sept ans plus tard, et suites aux recherches intensives conduites par une équipe suédoise (Winqvist, Wide et Lundström), et ensuite par une équipe russe (Legin, Vlasov et Rudnitskaya) et une équipe italienne (Di Natale et D'Amico) se sont soldés par le développement des premières langues électroniques en Europe [73-75]. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [76], a défini la langue électronique, comme étant un système multicapteurs, composé d'une matrice de capteurs de faible sélectivité et qui utilise des modèles mathématiques avancés pour le traitement du signal, basés sur les méthodes de reconnaissance de formes et/ou les méthodes

d'analyse multivariées. Ces dispositifs ne permettent pas seulement de quantifier ou d'identifier un seul composant, mais ils sont aussi capables d'identifier plusieurs espèces simultanément. Aujourd'hui, ces systèmes font l'objet de nombreuses investigations car leurs applications technologiques ne cessent de croître, aussi bien en industrie agroalimentaire qu'environnemental.

III.3.2. Principe de fonctionnement de la langue électronique

L'idée de base des langues électroniques est de mimer le système gustatif humain. Cette section décrit les similitudes et les différences entre le système gustatif humain et la gustation artificielle et par la suite, le principe de fonctionnement de la langue électronique.

Le système gustatif humain est composé de trois éléments fondamentaux, à savoir les cellules réceptrices, les bourgeons et, enfin, le cerveau [77]. Ces trois éléments forment la base pour le développement des dispositifs de gustations artificiels (langue électronique). Les principales composantes d'une langue électronique sont une matrice de capteurs, une unité de prétraitement des données et un système de reconnaissance de formes. Les éléments de base des deux systèmes gustatifs sont illustrés sur la figure I.15.

Pour mieux comprendre la conception d'une langue artificielle, nous allons rappeler quelques notions sur le fonctionnement des langues humaines. Chez l'Homme, il existe environ un demi-million de récepteurs gustatifs regroupés en 7 à 8000 formations compactes appelées bourgeons gustatifs. Ces bourgeons sont essentiellement situés sur le dos de la langue, sur le voile et sur la muqueuse du palais, et dans la région postérieure de la cavité buccale, précisément sur le pharynx et l'épiglotte.

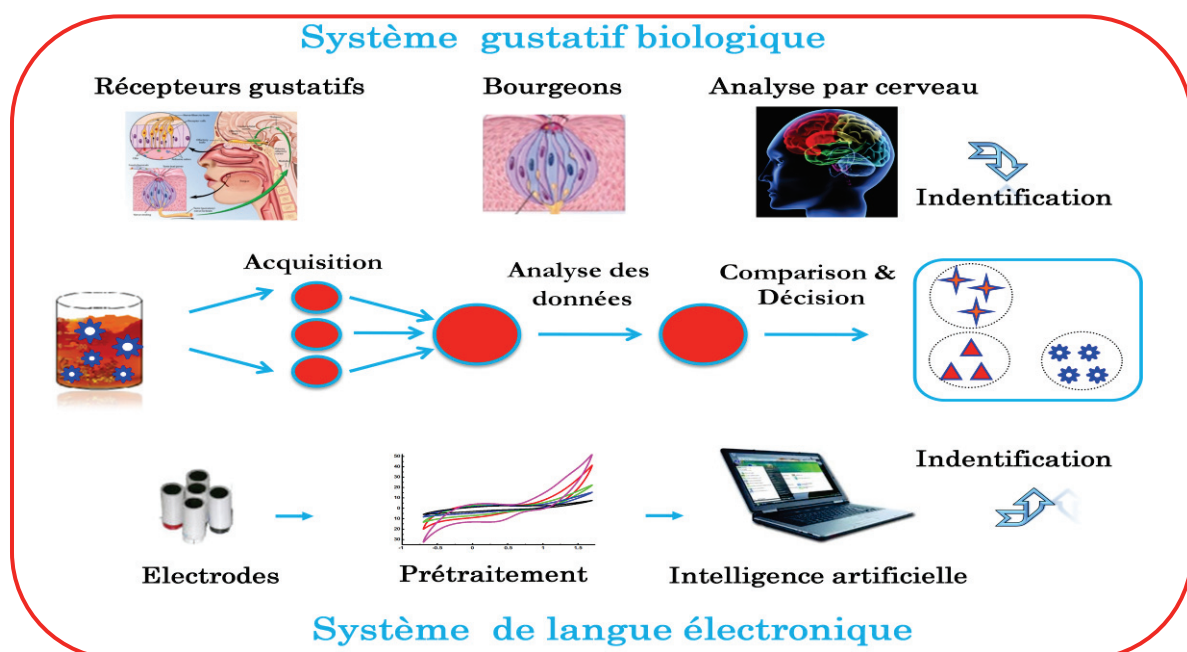


Figure I.15: Comparaison entre la langue électronique et le système gustatif humain.

Sur la langue, ces bourgeons sont inclus dans les papilles de la muqueuse linguale. Les plus nombreuses d'entre-elles, les papilles filiformes, sont dénuées de bourgeons. Les papilles qui ont un rôle sensoriel sont les papilles fungiformes, situées sur les deux tiers antérieurs de la langue, les papilles foliées, au nombre de deux chez l'Homme, situées latéralement à la base de la langue et les papilles circumvallées (caliciformes), au nombre de 7, formant le V lingual en arrière. La répartition de ces différentes papilles sur la muqueuse buccale est illustrée sur le schéma de la figure I.16.

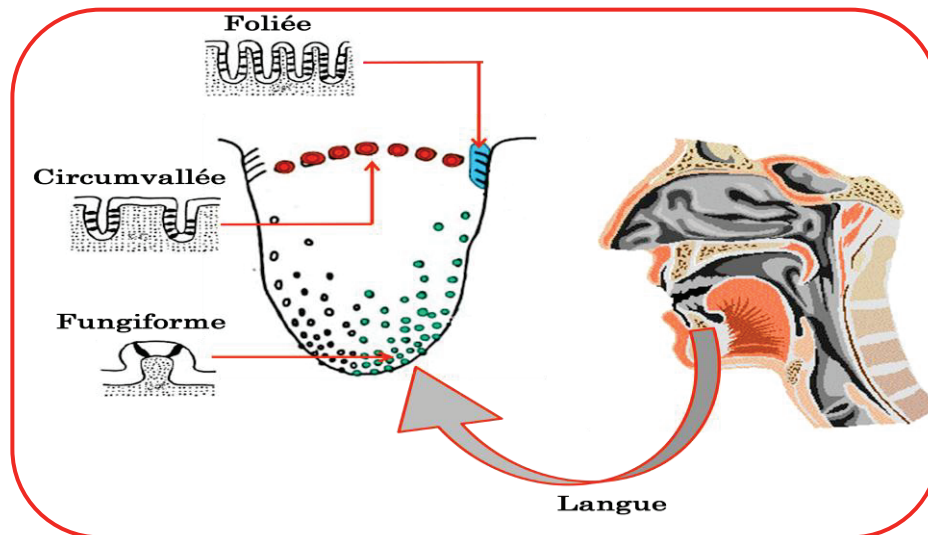


Figure I.16: Fonctionnement de la langue humaine.

Les papilles de la langue sont les premières à intervenir dans le mécanisme du goût puisqu'elles permettent les perceptions thermiques, tactiles et gustatives. Si les molécules sont reconnues par les neurorécepteurs, un influx nerveux est transmis au cerveau via les bourgeons qui décodent l'image formée et l'associe à une saveur grâce à des molécules réceptrices sensorielles situées dans chaque papille. Les terminaisons nerveuses de ces récepteurs (fibres des trois nerfs gustatifs) sont en effet reliées au cerveau qui va analyser ces sensations et les mémoriser. La bouche et la gorge contiennent également des cellules sensorielles qui participent à l'élaboration du goût. Les récepteurs sensoriels transforment les caractéristiques physico-chimiques des aliments en signaux électriques véhiculés par les nerfs jusqu'au cerveau ce qui permet l'identification de la saveur en question. Cette bonne maîtrise du fonctionnement de la langue humaine va permettre les chercheurs de concevoir la langue artificielle en se basant sur le même principe. D'ailleurs, le principe de fonctionnement de la langue électronique est similaire à celui du nez électronique (section III.2.2), à la seule différence qui consiste à caractériser une espèce liquide au lieu d'une espèce volatile. En effet, on utilisera une matrice de capteurs pour des analyses en liquide pour lesquels une saveur va produire une variation chimique/électrochimique de leurs propriétés. Ces variations sont ensuite mesurées par l'intermédiaire de circuits électroniques permettant d'obtenir des signaux analogiques représentatifs de la grandeur à détecter. Ensuite, ces signaux doivent être

prétraités avant d'être introduits dans un système de reconnaissance de formes en vue de la discrimination et de l'identification du produit liquide [78]. En conclusion, le principe de fonctionnement de la langue électronique repose sur l'utilisation de plusieurs capteurs non-sélectifs qui réagissent en présence de composés, formant ainsi une empreinte caractéristique du mélange savoureux. Le rôle du système de reconnaissance de formes est d'associer cette empreinte digitale à un goût donné suite à un traitement d'information préalablement implanté sur ordinateur.

Parmi les particularités de la langue électronique, c'est qu'elle existe sous différents types en fonction du mode de transduction mis en jeu pour la détection de l'espèce ionique. Bien entendu, ceci est une conséquence immédiate des cinq goûts de base perçus par la langue humaine. En effet, on distingue cinq saveurs élémentaires: sucré, salé, acide, amer et umami. Selon ces saveurs, les mécanismes cellulaires à l'origine sont différents, par conséquent, nous allons trouver différentes langues électroniques selon le mode de transduction utilisé. Nous développerons dans ce qui suit quatre modes largement utilisés dans les langues artificielles à base des capteurs électrochimiques.

III.3.3. Capteurs électrochimiques

L'électrochimie se présente notamment comme une méthode d'analyse intéressante qui relie des mesures électriques (courant, potentiel, charge etc.) à des paramètres chimiques (concentration, vitesse de réaction...). L'exploitation analytique des lois de la cinétique électrochimique a trouvé écho dans un grand nombre de domaines, comme la sécurité alimentaire, l'environnement, l'agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique (contrôle qualité) et l'analyse biomédicale.

III.3.3.1. Historique des capteurs électrochimiques

Les concepts électrochimiques de base ont été établis au 19^{ème} siècle par Volta (classification des couples redox), Faraday (relation entre l'électricité et la quantité de matière), Kohlrausch (mesures de conductivité) et Nernst (approche thermodynamique). Les premiers capteurs ont été développés à la fin du 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème} siècle. C'est en 1906 que l'électrode de pH, utilisant une membrane de verre, a été découverte par Cremer [79]. Le développement industriel a été réalisé seulement environ 20 ans après. En 1957, Severinghaus et Bradley [80] ont proposé l'utilisation de l'électrode de verre pour la mesure de P_{CO_2} . Après une première approche faite par Nikolskii [81] en 1937, un modèle théorique a été établi par Eisenman [82] en 1968 pour expliquer les phénomènes d'interférence dans les capteurs à membrane de verre. Après l'électrode sélective aux ions (ISE) pour l'ion Cl^- , présentée en 1937 [83], d'autres ISEs basées sur les sels d'argent ou sur une membrane monocristalline de LaF_3 ont été développées dans les années 60 [84,85]. Des matériaux céramiques ont été employés, pour la première fois, pour l'analyse d' O_2 dans des sels fondus en 1960 [86]. A partir des années soixante, on voit apparaître des jauges à oxygène utilisant

la zircone stabilisée [87,88]. Des capteurs similaires basés sur d'autres électrolytes solides ont été reportés pour doser des halogènes [89,90], des oxydes de soufre [91] et l'hydrogène [92]. Les capteurs ampérométriques et coulométriques pour doser l'oxygène sont plus récents [93,94]. Les premiers capteurs conductimétriques pour la même application utilisant un matériau basé sur TiO_x ont été découverts dans les années 70 [95,96]. A partir du milieu des années 80, les avancées sont nombreuses: développement des ultramicroélectrodes, couplage de substances biologiques à la transduction électrochimique, développement des techniques de voltammétrie dédiées à l'analyse de traces... Elles rendent très populaire l'électroanalyse, qui permet l'étude de plus en plus d'espèces chimiques [97]. De plus, comparés aux autres types de capteurs, les capteurs électrochimiques sont particulièrement attractifs de par leur simplicité de mise en place et leur faible coût [98]. La volonté de répondre aux interrogations sur les fluctuations en temps réel des analytes biologiques a engendré le développement de la détection électrochimique d'espèces en milieu biologique et les biocapteurs ont pris naissance avec la mise au point du biocapteur à glucose de Clark et Lyons [99].

Aujourd'hui, les capteurs électrochimiques doivent répondre aux exigences suivantes: diminution de la taille des dispositifs, sensibilité, sélectivité, fiabilité, faible coût. Cette approche sous-entend la mise en place des électrodes voire microélectrodes fabriquées à l'aide de la microtechnologie. De plus, des critères liés aux capteurs électrochimiques sont souvent primordiaux: biocompatibilité, fiabilité dans le temps, portabilité, etc. [100]. L'augmentation du champ d'application des capteurs électrochimiques coïncide avec la disponibilité et l'adaptation des techniques de la microélectronique. Les capteurs électrochimiques peuvent être classés suivant la méthode de transduction (potentiométrie, conductimétrie, voltammétrie, ampérométrie) ou bien par le type de membrane des électrodes: métalliques, non métalliques, ionosensibles...

III.3.3.2. Méthodes de transduction

III.3.3.2.1. Potentiométrie

Les techniques potentiométriques impliquent la mesure, à courant constant ou nul, de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de travail et une électrode de référence de potentiel constant (le plus souvent on utilise l'électrode au calomel saturé $E^\circ = 244 \text{ mV}_{/\text{ENH}}$ ou l'électrode argent/chlorure d'argent $E^\circ = 222 \text{ mV}_{/\text{ENH}}$, avec ENH: électrode normale à hydrogène) (Figure I.17). Cette différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de la concentration de l'espèce ionique déterminant le potentiel et elle est donnée par l'équation de Nernst:

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i$$

Où: E_0 est le potentiel normal de l'électrode;

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$);

$T = 298 \text{ K}$, la température absolue;

n : la charge de l'espèce déterminant le potentiel;

F : la constante de Faraday ($96487 \text{ Coulomb.mol}^{-1}$);

a_i est l'activité de l'espèce déterminant le potentiel.

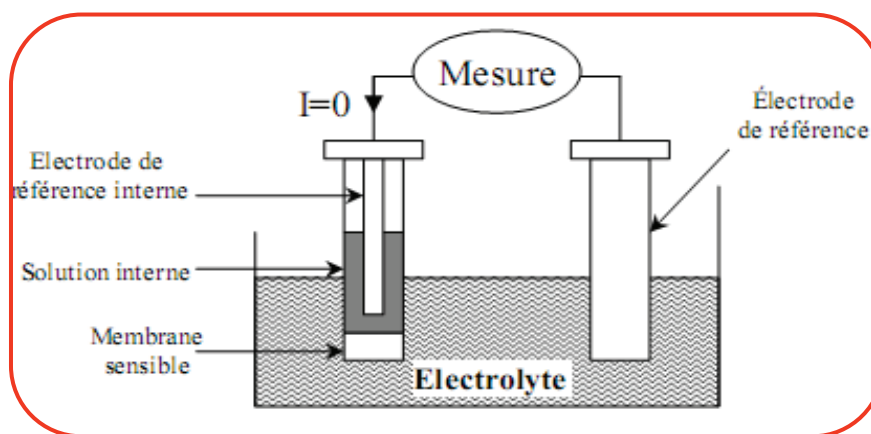


Figure I.17: Capteur potentiométrique [101].

La potentiométrie est la seule méthode analytique qui permet de mesurer la spéciation des métaux sans affecter l'équilibre de la solution [102]. Son principal inconvénient réside dans ses limites de détection assez éloignées des faibles concentrations rencontrées dans le milieu naturel. D'autre part, divers processus de contamination, comme par exemple une adsorption et/ou une solubilisation sur la membrane elle-même, diminuent la validité de la mesure. Par conséquent, l'utilisation de cette méthode est restreinte par le manque de sélectivité de l'électrode. De plus, l'interférence avec d'autres ions peut être une importante source d'erreurs aboutissant en général à une surestimation de la concentration de l'ion étudié.

Les plus populaires et les plus anciens des capteurs potentiométriques sont les électrodes sélectives aux ions (ISE) [103,104]. Par définition de l'IUPAC [105], l'ISE est un capteur électrochimique utilisant une couche mince ou une membrane sélective comme élément sensible. Ces dispositifs sont différents de systèmes basés sur des équilibres redox. La différence de potentiel dépend de la variation de l'énergie libre, elle-même associée à un transfert de masse (par échange ionique ou d'autres mécanismes) à travers l'interphase. Cette différence de potentiel mesurée dépend linéairement du logarithme de l'activité de l'ion à analyser en solution, et par conséquent, elle est proportionnelle à la concentration des ions. Les ISEs, qui peuvent avoir plusieurs formes (Figure I.18), ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO₃, pNH₄, pF, pPO₄, silice) dans de larges gammes de concentration. De plus, en liaison avec la forte conductivité, leur temps de réponse est très faible. Néanmoins, elles sont fragiles, peu intégrables, relativement chères et ont besoin d'une maintenance régulière (étalonnage).

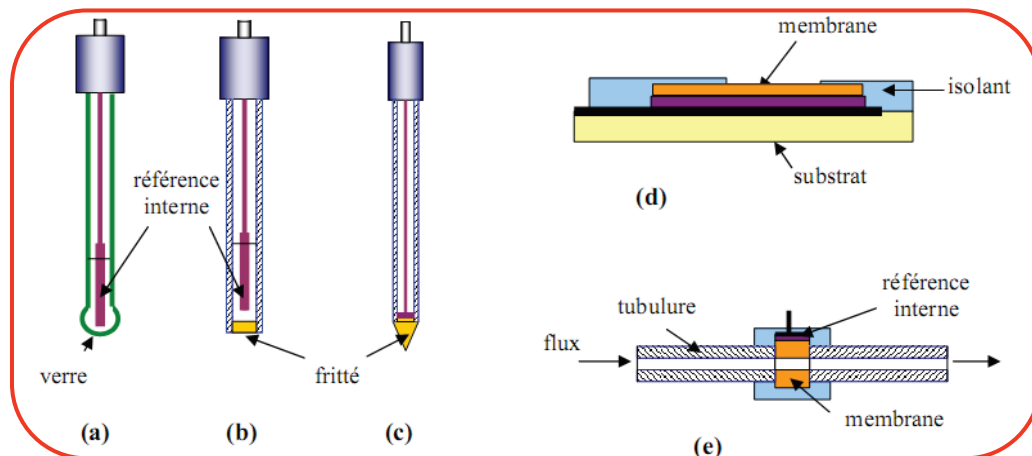


Figure I. 18: Schémas de principe d'ISE: (a) électrode de verre; (b) électrode à membrane solide; (c) en forme de pointe; (d) en couche mince et (e) tubulaire (mesure sous flux) [106].

Quand on fait passer l'ISE d'une solution à une autre, le potentiel E_1 va, après un certain temps nécessaire, tendre vers sa valeur d'équilibre (E_2). Le temps de réponse pratique τ_{90} est défini comme le temps mis par l'ISE à passer de la valeur initiale E_1 à la valeur $E_1 + 0,9(E_2 - E_1)$ [107]. Le temps de réponse diminue généralement avec l'augmentation de la concentration de l'ion cible. Le facteur le plus prédominant est le processus de transport des espèces mobiles de la membrane [108,109].

Un autre capteur potentiométrique, les ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) à base de transistor MOS avec une grille métallique isolée a été proposé par P. Bergveld dans les années 70 [110]. Ce type de capteur remporte un grand succès dans diverses applications comme la biologie avec les BioFETs (biological FET), les ImmunoFETs, les EnFETs (Enzyme FET), ou encore pour la détection des ions avec les ISFETs [110]. Le principe de détection est fondé sur la variation du potentiel grille source (V_{gs}) pour un courant drain source (I_{ds}) donné. Ce potentiel (V_{gs}) varie en fonction de la concentration de l'espèce à détecter grâce à la couche sensible déposée sur la grille du transistor.

III.3.3.2.2. Ampérométrie

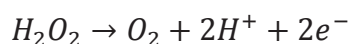
La nomenclature ampérométrie est réservée aux mesures du courant quand le potentiel est imposé et constant et la variation de courant est due à un changement de concentration de l'espèce électroactive résultant d'une cause extérieure, par exemple un ajout de réactif. Chaque espèce possède son propre potentiel d'oxydation ou de réduction. Le courant traversant une cellule électrochimique composée d'une électrode de travail et d'une contre électrode, est fonction de la concentration des corps électroactifs lors du balayage en tension. Ainsi le capteur ampérométrique, dans certaines conditions déterminées, permet de quantifier la concentration d'une espèce en solution. Cette méthode de caractérisation est peut être appliquée aux biocapteurs qui sont en

général élaborés par immobilisation d'une enzyme à la surface d'une électrode métallique (platine, or, argent, graphite) comme elle peut être appliquée aux surfaces nues des électrodes métalliques. Les électrodes de métal disposent d'une surface polie. S'il y a dans la solution des ions, un équilibre s'établit à la surface du métal en fonction de la concentration des ions (Théorie de la double couche électrique). C'est le cas pour les électrodes de platine, de l'or, d'argent, d'oxydes d'indium et d'étain (ITO) et bien d'autres [111].

Pour l'électrode de platine (appelée aussi électrode rédox), c'est une électrode inerte chimiquement, dont le potentiel s'ajuste à celui qui règne en solution, à condition qu'au moins un couple redox y soit présent. C'est donc l'électrode que l'on plonge en solution pour suivre un dosage rédox, parallèlement à une électrode de référence. Cette électrode peut également être utilisée comme une électrode auxiliaire (contre-électrode). L'or est un métal relativement inerte, il peut tout aussi facilement former des films minces que des colloïdes, ce qui lui permet d'être utilisé dans différentes techniques analytiques.

Le matériau ITO est un mélange d'oxydes d'indium et d'étain. La composition typique en poids est 90% In_2O_3 et 10% SnO_2 . L'ITO est donc de l'oxyde d'indium où une faible fraction d'atomes d'indium est remplacée par des atomes d'étain: on peut dire qu'il s'agit d'oxyde d'indium dopé à l'étain. Dans le cas où l'ITO est dégénéré, le niveau de Fermi est situé à l'intérieur de la bande de conduction (niveau E_c), son comportement est alors quasi métallique. Les films d'ITO peuvent être élaborés selon trois approches différentes: l'évaporation, la pulvérisation cathodique (sputtering) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La pulvérisation cathodique est la technique la plus utilisée pour l'élaboration de films minces d'ITO [112]. Ainsi, l'ITO est aujourd'hui très utilisé pour ses caractéristiques conductrices combinées à une transparence sous un format en couches minces.

L'exemple le plus fréquent en ampérométrie est la détection de l'oxygène consommé, à l'aide d'une électrode de Clark [99] (électrode à diffusion gazeuse) ou la détection du peroxyde d'hydrogène produit. En se plaçant à un potentiel positif par rapport à une électrode de référence (+ 0.6, + 0.7 V/ECS), le peroxyde d'hydrogène s'oxyde suivant la réaction suivante:



En ampérométrie, le courant résiduel faradique dû à la présence de traces d'impuretés électroactives, limite la sensibilité de l'analyse. Le courant capacitif résultant de la mise sous tension de l'électrode s'annule très rapidement. La limite de sensibilité est d'environ 10^{-8} mol/L. Le courant résiduel dépend également de la nature de l'électrode et des traitements chimiques ou électrochimiques qui lui ont été imposées [113,114].

III.3.3.2.3. Voltammétrie

Actuellement, il existe un grand choix de techniques voltamétriques essentiellement caractérisées par la forme du potentiel appliqué qui est dépendante de l'information (analytique, cinétique ou thermodynamique) que l'on veut extraire du système rédox [115]. Comme la plupart des mesures électrochimiques, la technique voltamétrique nécessite la présence de trois électrodes (référence, travail et auxiliaire). Le principe de cette technique électrochimique est basé sur la mesure du courant anodique ou cathodique suite à l'oxydation ou à la réduction d'une espèce électroactive. La concentration de l'analyte à détecter est proportionnelle au pic de courant d'oxydation ou de réduction des espèces électroactives.

a) Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique consiste à soumettre l'électrode de travail à une différence de potentiel variant linéairement en fonction du temps selon une fonction en dents de scie. La première partie du spectre est comparable à la courbe enregistrée en voltammétrie linéaire. Le balayage retour apporte des informations quant à la réversibilité de la réaction électrochimique par la position et l'intensité des courants faradiques enregistrés. Le graphique courant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode, obtenu expérimentalement, est appelé voltammogramme (Figure I.19). L'analyse et l'interprétation des courbes intensité/potentiel ont fait l'objet de nombreux travaux et d'ouvrages de synthèse [116-118]. Cette technique est souvent utilisée pour étudier le comportement des espèces en solution (système rapide, réversible, nombre d'électrons échangés...) et pour avoir des renseignements tant sur les processus qui ont lieu à la surface de l'électrode (adsorption, passivation...) que sur l'empreinte numérique de la solution. Lorsque le potentiel de l'électrode de travail atteint une valeur telle que l'espèce présente dans la solution étudiée, soit réduite ou oxydée, l'intensité croît brusquement.

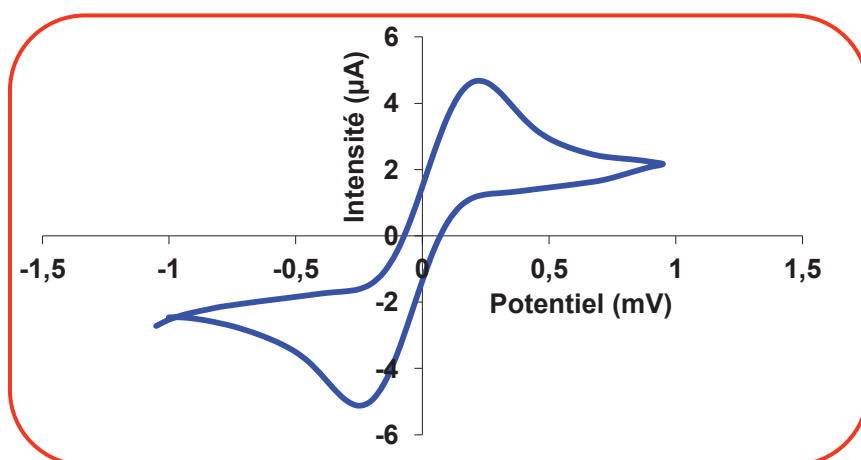


Figure I.19: Voltammogramme cyclique exemplaire issu de l'activation d'une microcellule en Diamant dopé au Bore dans du ferrocyanure de potassium 0,1 M à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La micro-électrolyse ainsi réalisée pendant le dosage est de courte durée et ne modifie pas de manière appréciable les concentrations des analytes dans le volume de la solution. Quand on représente graphiquement le courant résultant en fonction du voltage appliqué, on obtient une courbe intensité-potentiel dont l'amplitude, par rapport à l'axe du courant, est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution et pour laquelle le point d'inflexion correspond à un voltage (potentiel de demi-vague) qui est caractéristique du composé dans un milieu donné. Cette technique permet donc une analyse à la fois qualitative et quantitative des éléments dosés.

b) Voltammétrie à redissolution anodique à impulsion différentielle (DPASV)

La DPASV est souvent utilisée dans la détermination des métaux lourds dans les eaux naturelles et de rivières du fait de son ultrasensibilité. Elle consiste à utiliser, en plus d'une électrode de référence et une électrode auxiliaire, une électrode de travail qui peut être une électrode de carbone vitreux recouverte d'un film d'or ou de mercure, une électrode à goutte de mercure pendante (HMDE) ou encore une électrode solide. Elle peut servir aussi pour la détermination quantitative des traces de cations dont le métal peut former un amalgame avec le mercure (dans le cas où l'électrode de travail est une électrode HMDE). Parmi ces métaux, on trouve, Pb, Cd, Zn, Cu, Sn, Tl, Mn, Bi, et Ga. D'autres métaux forment des complexes pouvant être adsorbés à la surface de l'électrode. Cette méthode permet, aussi la détermination de traces de chlorure, cyanure et de soufre à des concentrations bien inférieures à la ppm [119,120]. La redissolution des éléments s'effectue par oxydation électrochimique. Les éléments sont identifiés spécifiquement par leur potentiel d'oxydoréduction. La redissolution des éléments peut être faite par trois méthodes: redissolution par potentiométrie, redissolution par ampérométrie, ou bien redissolution par voltammétrie. Dans notre cas, c'est cette dernière méthode qui nous intéresse. Elle s'effectue en deux étapes principales. Tout d'abord, l'étape de réduction permet de concentrer les métaux par une pré-électrolyse à potentiel fixe et suffisamment faible pour réduire électrochimiquement les ions métalliques en solution (libres ou complexés). Ensuite, une étape de redissolution est effectuée par balayage du potentiel de l'électrode indicatrice vers les valeurs supérieures pour provoquer la réoxydation du métal et faire apparaître un signal de courant correspondant à l'élément métallique pré-concentré (Figure I.20). L'intérêt de cette technique réside dans le fait que la concentration en amalgame dans la goutte est plus élevée que celle de l'élément en solution. On peut donc espérer pouvoir doser des quantités plus faibles que celles dosées par la méthode directe. Les pics obtenus sont fins et leur amplitude est proportionnelle à la concentration respective en Zn, Cd, Pb et Cu [121]. Pour ce faire, le carbone constitue un support intéressant comme matériau d'électrode car il est peu coûteux et possède une chimie de surface riche pouvant être exploitée pour influencer sa réactivité [122,123]. De plus, sa large plage de potentiel permet une bonne étude d'un point de vue électrochimique. Il réagit peu

avec des solvants aqueux ou organique. Il existe différents types de carbone avec des propriétés propres à chacun. Certains facteurs tels que la rugosité et le pourcentage d'espèces oxydées présentent un impact important sur les propriétés du carbone. La rugosité intervient surtout au niveau de la couche de diffusion et donc influence les résultats électro analytiques alors que le pourcentage d'espèces oxygénées va surtout changer la cinétique de transfert des électrons. Les surfaces de carbone se résument en des cycles aromatiques à 6 atomes de carbone ayant une hybridation Sp^2 [124]. Le carbone vitreux et les poudres de carbone sont les deux types de carbone les plus souvent utilisés comme matériaux d'électrode. Le carbone vitreux présente surtout d'excellentes propriétés mécaniques et électriques. Dans la même famille des électrodes au carbone, les électrodes à base de diamant ont récemment vu le jour, et elles ont bouleversé le monde de l'électrochimie par la nouvelle propriété de la détection simultanée. En particulier, les électrodes de diamant dopé au bore (BDD) [125,126] et les électrodes du carbone adamantin (DLC) (Diamond-Like-Carbon) [126,127] sont largement utilisées pour la détection simultanée de nombreux métaux lourds [128].

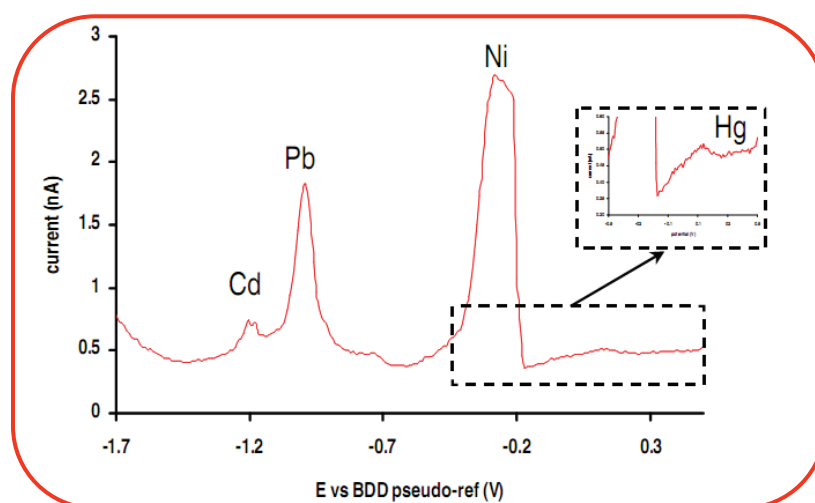


Figure I.20: Voltammogramme exemplaire issu d'une DPASV par une microcellule en Diamant dopé au Bore dans Cd (20 nM), Ni (38 nM), Pb (11 nM) et Hg (0.55 nM) [129].

III.3.3.2.4. Conductimétrie

Les capteurs opérant en conductimétrie mesurent la conductance d'un électrolyte en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes. La conductivité est mesurée soit à l'aide d'un pont Wheatstone, soit en courant alternatif (de fréquence appropriée) afin d'éviter la polarisation des électrodes [130]. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer. Ils sont efficacement utilisés dans les systèmes d'analyse dit "à seuil".

III.3.4. Autres types de capteurs

Il existe de nombreuses familles de capteurs utilisés dans les langues électroniques autres que les capteurs électrochimiques, en particulier, les capteurs optiques, de masse, etc. [131]. Chacune d'elles ayant des modes d'analyse spécifiques et adaptés au milieu à étudier. Une discussion complète sur les différentes architectures de tels dispositifs a été rapportée par P. Ciosek et al. [132]. Dans ce qui suit nous examinons, d'une manière non exhaustive, les capteurs à onde acoustique et les capteurs à fibres optiques.

✚ Capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)

A ce jour, la conception de langues électroniques à base de ce type de capteurs ne cesse d'augmenter [133]. Les dispositifs à ondes acoustiques de surface ont été aussi envisagés pour la réalisation de capteurs en gaz ou en liquide. Ils sont composés d'un barreau de quartz sur lequel sont disposés deux électrodes interdigitées (transducteurs) ainsi qu'une couche sensible à l'espèce à détecter. Le principe repose sur la perturbation apportée dans la transmission de l'onde de surface entre le transducteur d'émission et le transducteur de réception par une couche adsorbante (oxyde métallique ou polymère) située entre les deux (Figure I.21). En choisissant avec soin le type de membrane, on peut imaginer la réalisation de toute une famille de capteurs. L'adsorption de la substance gazeuse/ionique à détecter par la couche sensible va donc modifier les caractéristiques de l'onde. Ces modifications sont alors traduites par le transducteur de sortie en variation de fréquence d'oscillation [134].

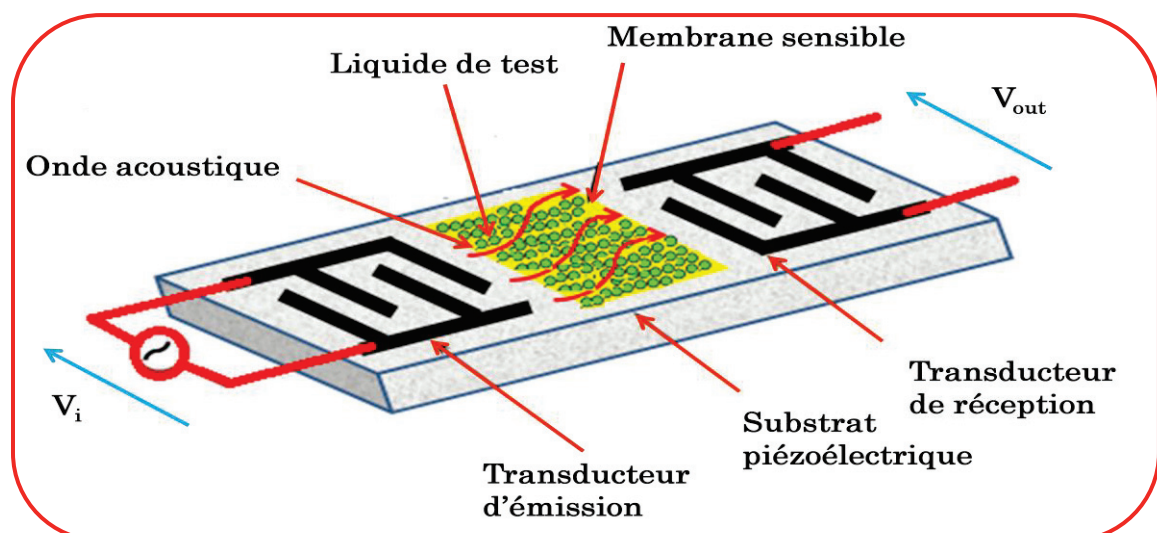


Figure I.21 : Capteur à onde acoustique de surface.

✚ Capteurs à fibres optiques

Les capteurs chimiques à base de fibres optiques ont été découverts dans les années 70 après le développement intensif des fibres optiques à bas coût. Cela a permis de commencer leur implémentation dans le domaine des capteurs y compris les capteurs chimiques. Basée essentiellement sur des récepteurs, la partie principale du capteur est l'optrode qui sert d'indicateur de niveau de changement des propriétés optiques (absorption, fluorescence, réflexion, effet Raman,...) en solution [135]. Grâce à leur faible poids, leurs petites dimensions et leur insensibilité aux interférences électromagnétiques ainsi d'une possibilité de mesure en une large gamme d'espèce chimique (pH, pCO_2 , pNH_4 , glucose, sodium, cation des métaux...), ces capteurs ont rapidement pris une place importante dans le rang des capteurs chimiques. Néanmoins, ils restent toujours coûteux par rapport aux capteurs traditionnels [136]. Le principe de fonctionnement d'un capteur à fibre optique est illustré sur la figure I.22.

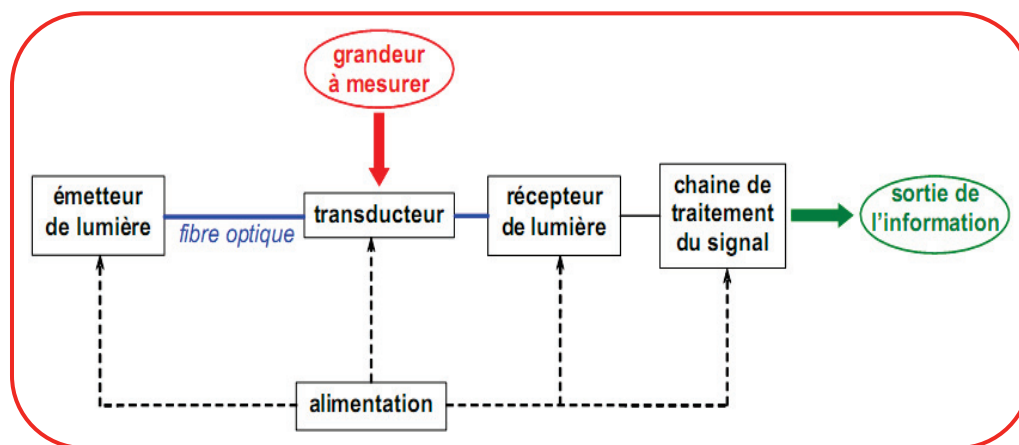


Figure I.22: Schéma-bloc de fonctionnement d'un capteur à fibre optique.

III.4. Champs d'applications des systèmes multicateurs pour des analyses en milieu gazeux et liquide

Les préoccupations actuelles en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés ont accéléré l'utilisation des nez et langues électroniques dans notre vie quotidienne. Ces dispositifs de détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont, l'environnement, la santé, l'industrie et la sécurité alimentaire.

✚ Sécurité alimentaire

L'exploitation par des systèmes multicateurs en gaz et en liquides est utilisée dans le domaine de la sécurité alimentaire. Nous présenterons dans ce qui suit les différentes utilisations des dispositifs de nez (Tableau I.4) et langues électroniques (Tableau I.5).

Tableau I.4: Produits agroalimentaires caractérisés par les nez électroniques.

Produit	Objectif de l'étude	Références
Thé chinois	Evaluation et classification de la qualité des thés	137
Blé	Identification des composés majeurs dans le blé	138
Bière	Caractérisation des bières en fonction de l'âge	139
Vin	Identification des marques espagnoles	140
Riz	Identification des variétés de riz	141
Café	Classification des cafés du Philippines	142
Œufs	Prédiction de la teneur du TVB-N	143
Miel	Discrimination des miels purs et adultérés	144
Tomate	Détection de l'adultération dans les jus de tomates	145
Viande	Détermination de la durée de stockage	146
Jambon	Analyse de l'adultération du jambon	147
Vinaigre chinois	Identification des vinaigres commerciaux	148
Poisson	Détermination de la durée de stockage	149
Oignon	Influence des facteurs édaphiques sur la qualité	150
Lait	Discrimination en fonction des jours de stockage	151
Fromage	Détermination de la durée de stockage	152
Champignon	Différenciation entre les volatiles des champignons frais	153
Huiles (Extra)	Evaluation de l'état d'oxydation sous différents modes de stockage	154
Huiles (Extra)	Discrimination en fonction des origines géographiques	155
Huiles(Vierge)	Détection de l'adultération	156
Huiles(Table)	Discrimination de la qualité	157
Mandarine	Discrimination de la durée de stockage	158
Pêche	Classification des odeurs de poires	159
Pomme	Contrôle de la qualité des pommes déshydratées	160
Banane	Détermination de la maturité des bananes	161
Jus (abricot)	Discrimination des variétés	162
Mangue	Classification de la maturité des mangues	163
Eau potable	Détection de l'E. Coli dans l'eau potable	164

Tableau I.5: Produits agroalimentaires caractérisés par les langues électroniques.

Produit	Objectif de l'étude	Références
Liège	Détermination du taux de phénol	165
Riz	Contrôle du changement du goût durant le stockage	166
Soja	Détermination de la qualité de l'huile de soja	167
Thé	Discrimination des thés	168
Miel	Identification du miel mono-floral	169
Vin rouge	Evaluation de l'anti-oxydation du vin rouge	170
Vin rouge	Contrôle du processus de vieillissement	171
Vin blanc	Discrimination des additifs chimiques	172
Vin blanc	Discrimination en fonction des origines géographiques	173
Bière	Identification des bières	174
Bière	Corrélation avec l'analyse sensorielle gustative	175
Café	Analyse du café arabica torréfié	176
Tomate	Authenticité des tomates	177
Porc	Contrôle des paramètres physicochimiques	178
Viande	Contrôle de la qualité	179
Poisson	Identification de peptides de poissons	180
Lait	Contrôle de la qualité et du stockage du lait pasteurisé	181
Lait	Identification des laits adultérés par le peroxyde d'hydrogène	182
Fromage	Contrôle du processus de fermentation	183
Boissons alcooliques	Evaluation de la qualité	184
Huiles (Extra)	Evaluation de l'état d'oxydation sous différents modes de stockage	154
Huiles (Extra)	Identification des huiles en fonction du taux de phénol	185
Huiles (vierge)	Identification de l'amertume des huiles	186
Huiles végétales	Quantification de la teneur en polyphénol	187
Huiles de table	Discrimination des huiles de table	188
Jus de poire	Evaluation de la teneur en sucre	189
Jus d'orange	Identification des jus d'orange	190
Jus de raisin	Contrôle de la maturité des raisins	191
Jus de fruits	Discrimination des jus d'orange, pêche, poire et abricot	192
Abricot	Discrimination des conserves d'abricots	193
Pomme	Evaluation des propriétés organoleptiques	194
Eaux commerciales	Contrôle de la teneur du nitrate, nitrite et ammonium	195
Eau minérale	Discrimination des eaux minérales	196



Médecine

Le sens de l'odeur a un certain rôle dans le diagnostic dans le domaine médical. Les nez électroniques peuvent être utiles en examinant:

- Plantes médicinales: R. Baby et al. [197] ont utilisé un nez électronique de type MOSES II pour identifier différentes origines de la plante médicinale valériane. Leur analyse est validée par la chromatographie.
- Souffle anormal: un nez artificiel a été conçu par D'Amico, Di Natale et al. [198,199] pour le diagnostic de cancer du poumon. Le nez électronique a réussi d'identifier tous les patients atteints du cancer. Il suffit que l'appareil "sente" le souffle du patient pour détecter les tumeurs. Le chercheur Corrado Di Natale de l'Université de Rome (Italie) a ajouté que les tumeurs qui ont pu être reconnues étaient déjà très développées.
- Souffle des diabétiques: Un nez électronique portable à base des capteurs de polymère conducteur a été développé par J-B. Yu et al. [200] pour analyser l'haleine des patients atteints de diabète. Les chercheurs ont réussi à différencier entre l'haleine émanant des personnes atteints du diabète et celles ne présentant aucun syndrome.

La langue électronique peut aussi prêter main forte aux domaines de la médecine et de la pharmacie à travers les diagnostics médicaux et le contrôle qualité des produits pharmaceutiques. En effet, M. del Valle et al. [201,202], a développé une langue électronique à base de biocapteurs pour la détection simultanée des ions de l'urée et de l'alcaline dans l'urine. Une étude très exhaustive, dénombrant les différents produits pharmaceutiques analysés par les langues électroniques, vient d'être présentée [203].



Environnement

Aujourd'hui, le nez et la langue électroniques trouvent de plus en plus leurs places dans le contrôle de l'air et des eaux. Les principales applications de nez électroniques dans ce domaine sont:

- Détection des gaz toxiques [204];
- Analyse des odeurs de carburants pour en déduire les adultérations [205];
- Détection rapide d'incendie [206];
- Contrôle des contaminants de l'air dans les stations spatiales [207]; effectué par la NASA;

Les utilisations majeures des langues artificielles dans l'environnement concernent aussi bien la détection des métaux lourds dans les eaux de rivières et les rejets industriels, que le contrôle de la qualité des produits agricoles. Par ailleurs, différentes langues électroniques ont été utilisées pour:

- Détection des métaux lourds (Cd, Cu et Pb) par A. Mimendia et al. [208],
- Evaluation de la toxicité des eaux par D. Kirsanov et al. [209],

- Quantification du Zinc et du Cuivre par A. Legin et al. [210],
- Supervision des engrais utilisés dans le système de fertirrigation sous serre par Gutiérrez et al. [211],
- Détection simultanée des endotoxines et autres contaminants par Yáñez-Heras et al. [212], le contrôle des concentrations de 2-Methylisoborneol (MIB) et de géosmine (GSM) présents dans les algues par Braga et al. [213],
- Identification de l'adultération du fuel d'éthanol par l'ajout d'eau et sa quantification par L. Bueno et al. [214].

III.5. Limitations des systèmes de langues électroniques

Malgré les progrès considérables réalisés par les langues électroniques dans différents champs d'applications, des limitations freinent, parfois, leur utilisation. Par exemple, les principaux désavantages des langues électroniques potentiométriques sont leur dépendance en fonction de la température, l'influence des changements de la composition de la solution et l'adsorption de quelques composés par la membrane des électrodes. S'ajoutent à cela, les problèmes d'interférences, de dérive et un temps non négligeable de régénération des capteurs potentiométriques. Pour les langues électroniques voltamétriques, elles souffrent des problèmes de dérive, de reproductibilité, de stabilité et parfois de faible sélectivité et de sensibilité (limite de détection au-dessus de la ppm). Un autre inconvénient lié à l'utilisation des langues électroniques est la préparation de l'échantillon. Souvent, les échantillons doivent être préparés ou prétraités (à travers des solutions intermédiaires) pour favoriser les réactions électrochimiques, ce qui n'est pas pratique dans quelques cas. Pour les capteurs ampérométriques, il faut signaler que l'utilisation des surfaces nues (sans fonctionnalisation) réduit leur stabilité, sensibilité et sélectivité. Finalement, Moreno et al. [196] a rapporté que l'inconvénient majeur des langues électroniques réside dans l'utilisation d'un seul type de capteurs: potentiométriques, voltamétriques ou interdigités. Selon ses recherches, les informations intéressantes pour les analyses des échantillons seront restreintes. Par conséquent, différentes stratégies ont été élaborées pour palier à ces défauts, notamment, la conception des systèmes hybrides à base de différentes familles de capteurs électrochimiques.

IV. Généralités sur les systèmes multicapteurs hybrides

IV.1. Définitions

Lors d'une prise alimentaire, plusieurs modalités sensorielles interviennent simultanément, et il est parfois difficile d'analyser la provenance réelle de la sensation perçue: stimulations gustatives provenant de la fraction sapide soluble de l'aliment, stimulations odorantes à partir de la fraction

volatile de la nourriture, stimulations somesthésiques liées à la texture, à la consistance, à la température de la substance ingérée. C'est en fonction de ces informations que l'être humain fixera son choix alimentaire, lié à la fois à ses besoins et à ses désirs. Une chose est certaine: dans la détermination de nos choix alimentaires, la saveur et l'odeur des aliments exercent une influence des plus contraignantes. Ce que nous appelons communément la "flaveur" d'un aliment qui résulte de l'interaction entre le goût et l'odorat. La figure I.23 montre les éléments intervenants lors de la prise d'un aliment. En effet, l'olfaction directe (section III.2.2), par le nez, et qui précède la mise en bouche, nous renseigne sur l'odeur de l'aliment, par contre, l'olfaction rétro-nasale ou indirecte permet de percevoir les molécules odorantes qui se dégagent lors de la mastication et de la déglutition. Un nez bouché suite à un rhume, par exemple, réduit énormément la faculté de goûter, car cela empêche la circulation de l'air vers la cavité rétro-nasale et donc l'identification des arômes. En parallèle, de ces deux processus, la gustation directe par la langue est en cours (section III.3.2).

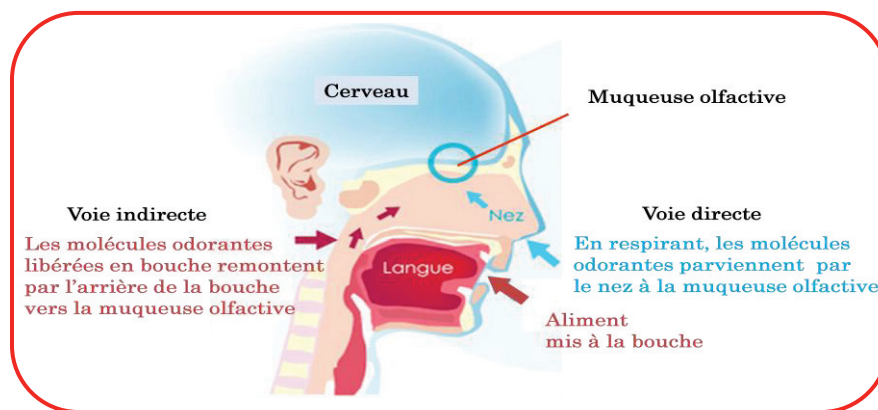


Figure I.23: Nez et langue biologiques lors de la prise d'un aliment.

Par ailleurs, tous les récepteurs sensoriels transmettent au cerveau, via les nerfs, les informations correspondant aux caractéristiques de l'aliment. Le traitement du message sensoriel fait intervenir différentes zones du cerveau: une zone des émotions, une zone de mémorisation, une zone de comparaison aux souvenirs, une zone d'analyse de la nature et de l'intensité du message. Le cerveau décode les informations, les compare aux sensations semblables déjà perçues et les traduit en une «image complète de l'aliment». Partant de ces connaissances, nous essaierons d'imiter ce principe en utilisant à la fois des systèmes multicapteurs en gaz et en liquide en vue de réaliser un système hybride permettant de créer une empreinte digitale complète des produits de l'agroalimentaire. En général, les systèmes hybrides sont des systèmes faisant intervenir explicitement et simultanément des phénomènes ou des modèles de différents types. Ils couvrent plusieurs domaines d'applications tels que les systèmes d'électronique de puissance, les réseaux de communication, la commande des procédés industriels, les systèmes biologiques, la robotique, etc. Parmi les objectifs de cette thèse, c'est de concevoir un système multicapteurs (système hybride) qui sera dédié à l'analyse en milieu gazeux et liquide pour la sécurité alimentaire.

IV.2. Avantages des systèmes hybrides

Quelle que soit la technologie utilisée, les facteurs limitatifs des capteurs chimiques et électrochimiques sont leur faible sensibilité et leur manque de sélectivité. Certes, les progrès de la micro et la nanotechnologie actuels permettent de pallier à ces limitations, mais avec un coup plus ou moins important. Mais, parfois, il n'y a pas de progrès devant la problématique exposée. La solution ordinaire consiste à utiliser une matrice de capteurs (en gaz et en liquide) pour créer une image adéquate des analytes à analyser. Ces capteurs doivent être judicieusement choisis afin que le réseau qu'ils constituent présente une bonne sélectivité croisée aux principaux composés à analyser et permettre ainsi leur identification. En effet, cette propriété de sélectivité croisée du réseau de capteurs va permettre de créer, à l'aide des procédures de classification appartenant au groupe des méthodes de reconnaissance de formes, une signature caractéristique pour chacun des composés à analyser. Le fait que le système artificiel souffre d'un manque de sélectivité croisée, le produit, faisant intervenir particulièrement des composés volatiles et ioniques, est mal caractérisé. Les systèmes hybrides ont l'avantage, alors, d'améliorer la sélectivité croisée par les différentes familles de capteurs utilisés. En effet, pour chaque nouveau principe de mesure ajouté, une nouvelle dimension de l'information est aussi ajoutée. Ainsi, ce sont ces informations croisées qui permettront une caractérisation complète du produit, via l'usage d'un concept approprié pour l'analyse et le traitement des données (Fusion des données, chapitre III).

IV.3. Nez électroniques hybrides

Les nez électroniques hybrides sont constitués d'une matrice de capteurs de natures différentes. Ce type de matrice est souvent utilisé dans les nez électroniques commercialisés. A titre d'exemple, le nez électronique commercialisé MOSES II contient 19 éléments sensibles dont 7 capteurs à microbalance de quartz (QMB), 8 capteurs MOX et 4 cellules électrochimiques [215]. Ce dispositif a été utilisé par Pardo et al. afin de détecter les produits alimentaires falsifiés. Un autre nez électronique hybride, développé par S. Benedetti et al. [216] dans le but de déterminer la durée de conservation du fromage Crescenza, est constitué d'une matrice contenant 22 capteurs, dont 10 sont à base d'oxydes métalliques à effet de champs et 12 sont de type (TGS) commercialisés.

Une équipe de l'université de Warwick [217] a regroupé 4 matrices de capteurs de gaz ayant différentes technologies de fabrication:

- Nez électronique INRA, Dijon, élaboré par Mr. Patrick Mielle, contenant 5 capteurs de type MOS à modulation de températures;
- Nez électronique LibaNose series, Rome, élaboré par Dr. Corrado Di Natale, contenant 7 capteurs de type résonateurs (thickness shear mode resonators);

- Nez électronique LibaNose series, Rome, élaboré par Mme. Eva Correa, contenant 8 capteurs à microbalance de quartz;
- Nez électronique Cyrano Sciences, London, élaboré par Mr. Pascal Boilot, contenant 32 capteurs de type conducteur polymère.

Ainsi, la combinaison de ces différentes familles de capteurs a permis une très bonne discrimination des jus de fruits purs et artificiels. Un dernier exemple de nez électronique hybride concerne la combinaison de trois familles de capteurs (oxyde métallique, polymère conducteur et microbalance à quartz) et a été illustré par E. Privat et al. [218].

IV.4. Langues électroniques hybrides

De la même façon, les langues électroniques hybrides sont conçues par différentes familles de capteurs (potentiométriques, voltammétriques, impédimétriques, conductimétriques, etc.). En se basant ce principe, plusieurs applications ont été développées. F. Winquist et al. [219] a développé un système hybride formé de 3 langues électroniques (Figure I.24):

- Voltammétrie: 6 électrodes de travail (l'or, l'iridium, le palladium, le platine, le rhénium et le rhodium); une électrode auxiliaire en acier inoxydable et une électrode de référence Ag/AgCl;
- Conductimétrie: Conductimètre Konduktometer E527 (Metrohm, Herisan, Switzerland);
- Potentiométrie: 3 électrodes ioniques spécifiques (pH, Cl, CO₂).

A la suite de cette combinaison, les chercheurs sont parvenus à discriminer 6 types de lait fermenté et ont pu déterminer la nature des microorganismes responsables de chaque fermentation.

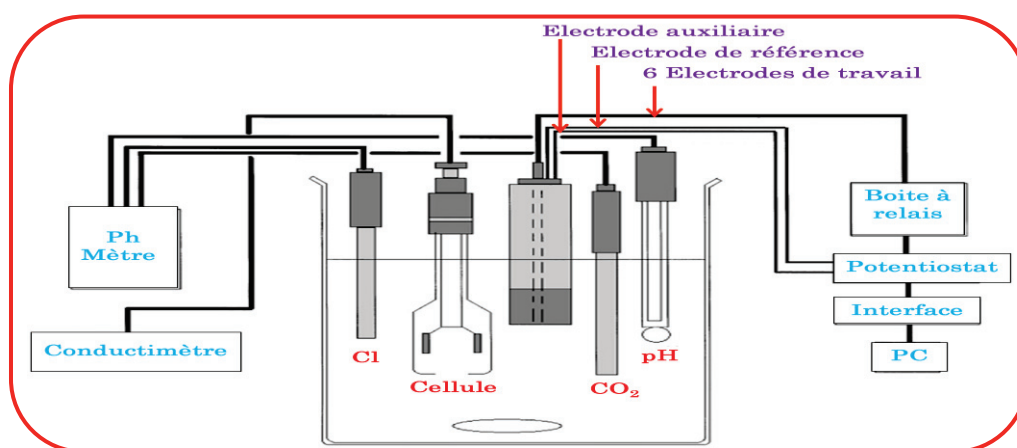


Figure. I.24: Prototype de langue électronique hybride à base de voltammétries, conductimétries et potentiométries électrodes [219].

Par ailleurs, à la suite d'une action de collaboration qui a réuni une équipe suédoise (C. Söderström et C. Krantz-Rülcker) et une équipe russe (A. Rudnitskaya et A. Legin) a donné naissance à une langue électronique hybride regroupant deux familles de capteurs: 4 capteurs voltammétriques développés à l'université de Linköping et 27 capteurs potentiométriques élaborés à

l'université de St. Petersburg. L'objectif d'une telle étude est détecter les contaminations dans les aliments (*Aspergillus*) [220]. Ces mêmes chercheurs ont démontré que la capacité d'un tel système hybride dépasse ceux des systèmes individuels.

L'association d'une matrice de microcapteurs électrochimiques et optiques a fait l'objet de la réalisation d'une langue électronique hybride par Gutiérrez et al. [221] conçue pour caractériser le vin blanc en fonction des grappes de raisin en fonction de son origine géographique. La même combinaison de capteurs était utilisée par Bulbarello et al. [222] pour évaluer la fraîcheur et l'amertume des boissons non-alcoolisées. L'association des capteurs potentiométriques et voltammétriques est la plus utilisée pour la conception des systèmes de langues électroniques hybrides. En effet, Kutyla-Olesiuk et al. a réalisé un système gustatif artificiel hybride à partir de cette combinaison pour classifier les extraits des pommes séchées [223] et aussi pour contrôler la fermentation des bières [224]. Suite à une action de collaboration initiée avec l'équipe de recherche Sensors i Biosensors, Universitat Autònoma de Barcelona, dans le cadre des projets PCI (Projet de coopération Marocco-Espagnol), nous avons pu utiliser une langue électronique hybride basée sur des capteurs potentiométriques et voltammétriques pour identifier différentes variétés de bières.

IV.5. Combinaison des systèmes du nez et de la langue électroniques

La combinaison d'une matrice de capteurs opérant en milieux gazeux ou liquide est d'usage courant ces dernières années. Cette combinaison, qui se veut prometteuse en termes des résultats de caractérisation des produits de l'agroalimentaire, regroupe deux informations totalement différentes issues de l'imitation des deux sens humains: l'odorat et le goût. Ainsi, cette association a permis différentes caractérisations dans le domaine de l'agroalimentaire:

- Contrôle qualité du thé [225]
- Evaluation de différentes conditions de stockage des huiles d'olives extra vierges [196]
- Caractérisation du vin rouge [226]
- Quantification des composés du vin rouge [227]
- Contrôle de la dégradation de la qualité du vin [228]
- Contrôle de la fermentation du vin [229]
- Caractérisation et classification du vin italien Barbara [230]
- Classification du lait pasteurisé de type (UHT) [231]
- Caractérisation des eaux, jus d'orange et du lait [232]
- Discrimination des jus de fruits (orange, pomme et ananas) [233]
- Classification des plantes médicinales « *Orthosiphon stamineus* » [234]
- Discrimination et caractérisation des plantes médicinales « *Perilla frutescens* » [235]

A travers toutes ces applications, nous constatons l'utilité de tels systèmes pour garantir la sécurité alimentaire. De notre part, nous avons conçu et développé un système artificiel hybride pour caractériser les huiles d'olive de différentes régions du Maroc ainsi que des jus de fruits tunisiens.

V. Conclusion

Parmi les défis les plus importants auxquels une société doit faire face, c'est le besoin d'assurer une alimentation saine et nutritive. Ces dernières années, les falsifications et les fraudes des aliments ont été multipliées poussant les opérateurs travaillant dans ce secteur à développer des techniques rapides et fiables pour garantir la sécurité alimentaire. Au début de ce chapitre, nous avons cité quelques méthodes analytiques classiques qui sont des références dans le domaine de l'industrie agroalimentaire. Ensuite, nous avons détaillé les concepts des systèmes multicateurs opérant en milieux gazeux et aqueux. Pour les nez électroniques, les capteurs à oxydes métalliques sont les plus couramment utilisés. Par ailleurs, le cas d'une couche d'oxyde d'étain (SnO_2) a été spécialement développé. Ces systèmes, avec une bonne sensibilité et un faible coût de fabrication, en particulier les capteurs TGS, présentent un manque de sélectivité et des problèmes de stabilité. Pour pallier ces inconvénients, nous pouvons modifier physiquement la couche sensible pour améliorer les performances du capteur. En effet, la sensibilité et la sélectivité sont améliorées en jouant sur la morphologie, la température et aussi sur le dopage. Aujourd'hui, une autre voie est possible, notamment, la conception de systèmes de nez électroniques hybrides utilisant différentes familles de capteurs. Ce principe qui repose sur la fusion des données est largement utilisé pour une caractérisation parfaite des produits de l'agroalimentaire grâce aux informations croisées qu'il met en jeu.

En ce qui concerne les capteurs pour les langues électroniques, ils sont principalement de nature électrochimique. Dans le même contexte, les langues électroniques hybrides commencent à être récemment exploitées pour le contrôle qualité des produits agroalimentaires. Les langues hybrides viennent pour remédier les problèmes d'interférence, de dérive, de reproductibilité, etc. Parallèlement, les progrès de la microélectronique nous ont permis d'améliorer le procédé de fabrication des capteurs électrochimiques surtout à base de carbone, ainsi une nouvelle génération d'électrodes a vu le jour: c'est le Diamant dopé au Bore (BDD).

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons passé en revue les principaux travaux menés par des chercheurs au niveau international en se basant sur l'idée de combiner à la fois les deux dispositifs de nez et langue électroniques. Nous avons conclu que les systèmes hybrides permettent d'améliorer la sélectivité croisée par l'utilisation de différentes familles de capteurs. Chaque principe de mesure ajouté crée une nouvelle dimension de l'information. Ainsi, ce sont ces informations croisées qui permettront de générer une empreinte complète du produit.

Bibliographie

- [1] Rapport de la Banque Mondiale, La pauvreté et la faim, la sécurité dans les pays en développement, problèmes et options, Washington, 1986.
- [2] Rapport de l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), 1996.
- [3] Crédoc, Enquête INCA, 1999.
- [4] J-P. Loisel and A. Couvreur, Crédoc, 2001.
- [5] Société Scientifique d'hygiène alimentaire (SSHA), Tec. et Doc, 2^{ème} Ed, Lavoisier, Paris, 1998.
- [6] F. Huon De Kermadec, Thèse nouveau doctorat, Université Montpellier II. 1996.
- [7] J. de Graeve, F. Berthou and M. Prost, Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse, Ed. Masson ed. Paris, 1986.
- [8] M. Riu, M. Mestres, O. Busto and J. Guasch, J. of Chromatography A, 977 (2002) pp. 1–8.
- [9] F. Albrieux, Thèse d'Université, Université Claude Bernard Lyon 1, 2010.
- [10] Z. Karpas, Food Research International, 54 (2013) pp. 1146–1151.
- [11] C. Pizarro, I. Esteban-Díez, S. Rodríguez-Tecedor and J.M. González-Sáiz, Food Quality and Preference, 28 (2013) pp. 519–530.
- [12] H.A. Schwertner and D. C. Rios, Journal of Chromatography B, 856 (2007) pp. 41–47.
- [13] C.N. Banwell and E.M. Mccash, McGraw Hill, 1994.
- [14] J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner and R.G. Cooks. Prentice-Hall Inc., 1998.
- [15] K.S. Kostecka, Journal of Chemical Education, 77 (2000) pp. 1321
- [16] Z. Haddi, A. Amari, H. Alami, N. El Bari, E. Llobet and B. Bouchikhi, Sens. Actuators B, 155 (2011) pp. 456–463.
- [17] H.T. Nagle, S.S. Schiffman and R. Gutierrez-Osuma, IEEE Spectrum, 35 (1998) pp. 22–34.
- [18] J.W Gardner and P.N. Bartlett, Sens. Actuators B, 18 (1994) pp. 211–220.
- [19] O. Helli, Thèse d'Université, Université de Metz, 2003.
- [20] N. El Barbri, A. Amari, M. Vinaixa, B. Bouchikhi, X. Correig, E. Llobet, Sens. Actuators B, 128 (2007) pp. 235–244.
- [21] G. Asch, 7^{ème} éd. Paris: Dunod, 2010.
- [22] W.H. Brattain and J. Bardeen, Bell. Sys. Tech. J., 32 (1953) pp. 1–41.
- [23] G. Heiland, Z. Phys, 138 (1954) pp. 459.
- [24] T. Seiyama, H. Kato, K. Fujishi and M. Nagatani, Analytical Chem., 34 (1962) pp.1502–1503.
- [25] N. Taguchi, Japan patent n° 45-38200, 1962.
- [26] T. Seiyama, N. Yamazoe and S. Yamauchi, Chemical sensor technology, 1, 2, 3 et 4, Elsevier science Ltd, 1988.
- [27] P. Moseley and B. Tofield, Eds: The Adam Hilger Series on Sensors, Bristol and Philadelphia, pp. 139–150, 1987.
- [28] E.M. Logothetis, Advanced ceramics, 3 (1981) pp. 388–405.
- [29] P. Menini, Habilitation à Diriger les Recherches, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2011.
- [30] H. Meixner and U. Lampe, Sens. Actuators B, 33 (1996) pp. 198–202.
- [31] P.T. Moseley BCT: Solid states gas sensors. 1987.
- [32] W.-Y. Chung, C-H. Shim, D-D. Lee and S-D. Choi, Sens. Actuators B, 20 (1994) pp. 139–143.
- [33] P. Duverneuil, F. Maury, N. Pebere, F. Senocq and H. Vergnes, Surface and Coatings Technologie, 152-153 (2002) pp. 9–13.
- [34] N. Barsan, M. S. Berberich and W. Goepel, Fresenius' J. Anal. Chem., 365 (1999) pp. 287–304.
- [35] G. Korotcenkov, Sens. Actuators B, 121 (2007) pp. 664–678.

- [36] Figaro, "Gas Sensors Digest Catalog".
- [37] Y. N'Goran Pamela Marie Josephe, Thèse d'Université, Université de Toulouse, 2010.
- [38] M.J. Madou and S.R. Morisson, Academic Press Inc., Harcourt Brace, Javanovich Publ., Boston, NY, 1987.
- [39] P.T. Moseley and B.C. Tofield (Eds), IOP Publ., Bristol, UK (1987).
- [40] P. Ménini et al., Sensact 2005 (Proceedings).
- [41] D.E. Williams, Sens. Actuators B, 57 (1999) pp. 1–16.
- [42] A. Kunimoto et al., The 10th Chemical Sensor Symposium, Report 11, 1990.
- [43] D. Brianda, S. Colin, J. Courbat, S. Raible, J. Kappler and N.F. de Rooij, Sensors and Actuators B, 130 (2008) pp. 430–435.
- [44] C. Tropis, Thèse d'Université, Université Paul Sabatier Toulouse, 2009.
- [45] R. Cavicchi et al., Journal of Electroceramics, 9 (2002) pp. 155–164.
- [46] M. Debliquy, Techniques de l'Ingénieur, R2385, 2006.
- [47] F. Parret, Thèse d'Université, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [48] P. Montmeat, Thèse d'Université, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2002.
- [49] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan and P. Mennini, Thin Solid Films 484 (2005) pp. 358 – 363.
- [50] F. Solzbacher et al., Sens. Actuators B, 64 (2000) pp. 95–101.
- [51] T. Lalinsky, Sens. Actuators A, 142 (2008) pp. 147–152.
- [52] W. Ihokura, CRC Press, 1994.
- [53] M. Bendahan, J. Guerin, R. Boulmani and K. Aguir, Sens. Actuators B, 124 (2007) pp. 24–29.
- [54] S. Rani and M.C. Bhatnagar, Sens. Actuators B, 122 (2007) pp. 204–210.
- [55] J.F. McAleer, J.O.W. Norris et al., J Chem. Soc, Faraday Trans, 84 (1988) pp. 441–457.
- [56] S. Iijima, Nature, 354 (1991) pp. 56.
- [57] C.T. White and T.N. Todorov, Nature, 393 (1998) pp. 240–241.
- [58] C. Dekker, Physics Today, 52 (1999) pp. 22–28.
- [59] J. Charlier, X. Blase and S. Roche, Reviews of Modern Physics, 79 (2007) pp. 677–732.
- [60] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang and H. Dai, Nano Letters, 3 (2003) pp. 1541–1544.
- [61] Z. Yao, C.L. Kane and C. Dekker, Physical Review Letters, 84(2000) pp. 2941–2944.
- [62] K.C. Persaud and P. Pelosi, NATO ASI Series E: Applied Sciences, 212, pp. 237–256. 1992.
- [63] J.V. Hatfield, P. Neaves, P.J. Hicks, K.C. Persaud and P. Travers, Sens. Actuators B, 18 (1994) pp. 221–228.
- [64] P.I. Neaves and J.V. Hatfield, Sens. Actuators B, 27 (1995) pp. 223–231.
- [65] P.R. Teasdale and G.G. Wallace, Reactive Polymers, 24 (1995) pp. 157–164.
- [66] A. D'Amico, C. Di Natale and E. Verona, CRC Press, 1997, pp. 197–223.
- [67] G. Asch. 3^{ème} Ed. Paris: Dunod, 1987.
- [68] Z. Deng, D.C. Stone and M. Thompson, Analyst, 121 (1996) pp. 671–679.
- [69] C. Delpha, Thèse d'Université, Université de Metz, 2000.
- [70] R. Kumar and S.A. Imam, Masaum Journal of Reviews and Surveys, 1 (2009) pp. 62–80.
- [71] N. Ichinose and T. Kobayachi, Paris: Masson, 1990.
- [72] K. Toko, K. Hayashi, M. Yamanaka and K. Yamafuji, in: Tech. Dig. 9th Sens. Symp., Tokyo, Japan, 1990, pp. 193–196.
- [73] F. Winquist, P. Wide and I. Lundström, Analytica Chimica, 357 (1997) pp. 21–31.
- [74] A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, C. Di Natale, F. Davide and A. D'Amico, Sens. Actuators B, 44 (1997) pp. 291–296.
- [75] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, A. D'Amico and C. Di Natale, Sens. Actuators B, 65 (2000) pp. 235–236.

- [76] Y. Vlasov, A. Legin, A. Rudnitskaya, C. Di Natale and A. D'Amico, *Pure Appl. Chem.*, 77 (2005) pp. 1965–1983.
- [77] Rapport Alpha MOS, ALPHAMOS-TP02-2004, novembre 2004.
- [78] J. Zeravik, A. Hlavacek, K. Lacina and P. Skladal, *Electroanalysis*, 21 (2009) pp. 2509–2520.
- [79] M. Cremer, *Z. Biol.*, 47 (1906) pp. 562.
- [80] W. Severinghaus and A.F. Bradley, *J. Appl. Physiol.*, 13 (1958) pp. 515–520.
- [81] B.P. Nikolskii, *Zh. Fiz. Khim.* 10 (1937) pp. 495–503.
- [82] G. Eisenman, *Anal. Chem.*, 40 (1968) pp. 310–320.
- [83] I.M. Kolthoff and H.L. Sanders, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59 (1937) pp. 416–420.
- [84] E. Pungor, K. Toth and J. Havas, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 48 (1966) pp. 17–22.
- [85] M.S. Frant and J.W. Ross, *Science*, 154 (1966) pp. 1553–1555.
- [86] C. Déportes and M. Darcy, *Silic. Ind.*, 26 (1961) pp. 499–504.
- [87] J. Weissbart and R. Ruka, *Rev. Sci. Instrum.*, 32 (1961) pp. 593–595.
- [88] H. Peters and H.H. Möbius, German Patent 21 673, 1961.
- [89] A. Pelloux, P. Fabry and P. Durante, *Sens. Actuators B*, 7 (1985) pp. 245–252.
- [90] P. Rolland, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1974.
- [91] M. Gauthier, A. Chamberland and A. Bélanger, *J. Electroch. Soc.*, 124 (1977) pp. 1579–1583.
- [92] G. Velasco, J.P. Schell, J. Siejka and M. Croset, *Sens. Actuators B*, 2 (1982) pp. 371–384.
- [93] R.J. Ruka and A.J. Panson, U.S. Patent 3,691,023, 1972.
- [94] L. Heyne, Elsevier Science, (1976) pp. 65–88.
- [95] T.Y. Tien, N.L. Stadler, E.F. Gibbons and P.J. Zacmanidis, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 (1975) pp. 280–285.
- [96] Q. N. Pham, Thèse d'Université, Université du Maine, 2006.
- [97] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3^{ème} Ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2006.
- [98] S. Soper, K. Brown, A. Ellington, B. Frazier, G. Garcia-Manero, V. Gau, S.I. Gutman, D.F. Hayes, B. Korte, J.L. Landers, D. Larson, F. Ligler, A. Majumdar, M. Mascini, D. Nolte, Z. Rosenzweig, J. Wang and D. Wilson, *Biosens. Bioelectronics*, 21 (2006) pp. 1932–1942.
- [99] L.C. Clark, C. Lyons, *Ann. New York Acad. Sci.*, 102 (1962) pp. 29–45.
- [100] G.S. Wilson and R. Gifford, *Biosens. Bioelectronics*, 20 (2005) pp. 2388–2403.
- [101] N. Schmitt, Thèse de doctorat, Université François Rabelais (Tours), 1995.
- [102] T. Florence, *Talanta* 29 (1982) pp. 345–364.
- [103] N.V Shvedene, *J. of chemical education*, N5, Lomonosov Moscow State University, 1999.
- [104] C. Maccà, *Analytica Chimica Acta*, 512 (2004) pp. 183–190.
- [105] R.P. Buck and E. Lindner, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) pp. 2527–2536.
- [106] N. Jaffrezic-Renault, C. Pijolat, A. Pauly, J. Brunet, C. Varenne, M. Bouvet and P. Fabry, *Actualité chimique*, (2002) pp. 157–172.
- [107] "Commission on Analytical Nomenclature, Analytical Chemistry Division, IUPAC", *Ion-Selective Electrode Rev.*, 1 (1979) pp. 139.
- [108] P.L. Markovic and J.O. Osburn, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 19 (1973) pp. 504.
- [109] A. Shatkay and S. Hayano, *Anal. Chem.*, 57 (1985) pp. 364–366.
- [110] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, BME-17 (1970) 70–71.
- [111] J. Fatisson, Thèse d'Université, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 2005.
- [112] K. Daoudi, Thèse de doctorat en cotutelle, Université Claude Bernard – Lyon 1, 2003.
- [113] B.D. Epstein, E. Dalle-Molle and J.S. Mattson, *Carbon*, 9 (1971) pp. 609–615.
- [114] D. Bauer, M. Lamache, C. Colin, G. Cote, F. Bediou, *Techniques de l'ingénieur*, P2125, 1999.
- [115] R. D. O'Neill, *Analyst* 119 (1994) pp. 767–779.

- [116] D. Bauer, M. Lamache, C. Collin and G. Cote, *Techniques de l'Ingénieur*, 10, 1984, 161.
- [117] A.J. Bard and L.B. Faulkner, Editions Masson, 1983.
- [118] P.T. Kissinger and W.R. Heinemann, Marcel Dekker, New York, 1984.
- [119] O. Domínguez-Renedo, M.J.G. González and M.J.A Martínez, *Sensors*, 9 (2009) pp. 219–231.
- [120] I. Esparza, C. Santamaria, J.M. Garcia-Mina and J.M. Fernandez, *Anal. Chim. Acta*, 599 (2007) pp. 67–75.
- [121] M.F.Md. Noh and I.E. Tothill, *Sains Malaysiana* 40, (2011) pp. 1153–1163.
- [122] R. L. McCreery, *Chemical Reviews*, 108 (2008) pp. 2646-2687.
- [123] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH, W. Ed. New York, 2000.
- [124] L. Gorintin, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Paristech, 2011.
- [125] N. Jaffrezic-Renault, A. Sbartai, A. Errachid, L. Renaud, Ph. Namour, A -S Loir, F. Garrelie, C. Donnet, H. Soder, E. Audouard, and J. Granier, French Patent 1250807, 2012.
- [126] A. Qureshi, W.P. Kang, J.L. Davidson and Y. Gurbuz, *Diamond & Related Materials*, 18 (2009) pp. 1401–1420.
- [127] B. Khadro, A. Sikora, A.-S. Loir, A. Errachid, F. Garrelie, C. Donnet and N. Jaffrezic-Renault, *Sens. Actuators B*, 155 (2011) pp. 120–125.
- [128] O. El Tall, N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori, *Electroanal.*, 19 (2007) pp.1152–1159.
- [129] A.Sbartai, P. Namour, A. Errachid, J. Kreji, R. Šejnohová, L. Renaud, M. L. Hamlaoui, A-S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, H. Soder, E. Audouard, J. Granier and N. Jaffrezic-renault, *Anal. Chem.*, 84 (2012) pp. 4805–4811.
- [130] P. Fabry and J. Fouletier, *Microcapteurs chimiques et biologiques*, Lavoisier, 2003.
- [131] M. del Valle, *Electroanalysis*, 22 (2010) pp. 1539–1555
- [132] P. Ciosek and W. Wroblewski, *Analyst*, 132 (2007) pp. 963–978.
- [133] S. Shiokawa and T. Moriizumi, *J. Appl. Phys.*, 27 (Suppl. 27-1) (1988) pp. 142–144.
- [134] J. Kondoh, K. Saito, S. Shiokawa and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, 35 (1996) pp. 3093–3309.
- [135] N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet and P. Clechet, *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle; Analyse et Caractérisation*, R 420, P 360, pp. 1–20, 1994.
- [136] I. Humenyuk, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005.
- [137] Z. Qin, X. Pang, D. Chen, H. Cheng, X. Hu and J. Wu, *Food Research International*, 53 (2013) pp. 864-874.
- [138] V. Lippolis, M. Pascale, S. Cervellieri, A. Damascelli and A. Visconti, *Food Control*, 37 (2014) pp 263-271
- [139] M. G.-Varnamkhasti, S. Mohtasebi, M. Siadat, J. Lozano, H. Ahmadi, S. Razavi and A. Dicko, *Sens. Actuators B*, 159 (2011) pp. 51-59.
- [140] M. Lerma, A. Bellincontro, T. García-Martínez, F. Mencarelli and J. Moreno, *Food Research International*, 51 (2013) pp. 790-796.
- [141] X. Zheng, Y. Lan, J. Zhu, J. Westbrook, W.C. Hoffmann and R.E. Lacey, *Journal of Bionic Engineering*, 6 (2009) pp. 290–297.
- [142] E. Ongo, M. Falasconi, G. Sberveglieri, A. Antonelli, G. Montevicchi, V. Sberveglieri, I. Concina and F. Sevilla, *Procedia Engineering*, 47 (2012) pp. 977-980.
- [143] P. Liu and K. Tu. *Food Control*, 23 (2012) pp. 177-183.
- [144] N. Subari, J.M Saleh, AY. Shakaff and A. Zakaria, *Sensors*, 17 (2012) pp. 14022-14040.
- [145] X. Hong and J. Wang, *Journal of Food Engineering*, 126 (2014) pp. 89-97.
- [146] N. El Barbri, E. Llobet, N. El Bari, X. Correig, B. Bouchikhi, *Sensors*, 8 (2008) pp. 142–156.
- [147] X. Tian, J. Wang and S. Cu, *Journal of Food Engineering*, 119, (2013) pp. 744-749.
- [148] Q. Zhang, S. Zhang, C. Xie, C. Fan and Z. Bai, *Sens. Actuators B*, 128 (2008) pp. 586–593.

- [149] N. El Barbri, J. Mirhisse, R. Ionescu, N. El Bari, X. Correig, B. Bouchikhi and E. Llobet, *Sens. Actuators B*, 141 (2009) pp. 538–543.
- [150] M. Russo, R. Sanzo, V. Cefaly, S. Carabetta, D. Serra and S. Fuda, *Food Chemistry*, 141 (2013) pp. 896–899.
- [151] A. Amari, N. El Bari and B. Bouchikhi, *Sensors & Transducers Journal*, 102 (2009) pp. 33–44.
- [152] O. Gursoy, P. Somervuo, T. Alatossava, *Journal of Food Engineering*, 92 (2009) pp. 202–207.
- [153] K. Fujioka, N. Shimizu, Y. Manome, K. Ikeda, K. Yamamoto and Y. Tomizawa, *Sensors*, 13 (2013) pp. 15532–15548.
- [154] M.S. Cosio, D. Ballabio, S. Benedetti and C. Gigliotti, *Food Chem.*, 101 (2007) pp. 485–491.
- [155] C. Oliveros, R. Boggia, M. Casale, C. Armanino, M. Forina, *J. Chro. A*, 1076 (2005) pp. 7–15.
- [156] D.L. García-González and R. Aparicio, *Food Chemistry*, 120 (2010) pp. 572–579.
- [157] E. Panagoua, N. Sahgal, N. Magan, G.J. Nychas, *Sens. Actuators B*, 134 (2008) pp. 902–907.
- [158] A.H. Gomez, J. Wang, G. Hu and A.G. Pereira, *LWT*, 40 (2007) pp. 681–689.
- [159] H. Guohua, W. Yuling, Y. Dandan, D. Wenwen, Z. Linshan and W. Lvy, *Food Control*, 28 (2012) pp. 25–32.
- [160] P. Laurienzo, G. Cammarota, M. Di Stasio, G. Gentile, C. Laurino and M.G. Volpe, *Journal of Food Engineering*, 116 (2013) pp. 689–694.
- [161] C. Steffens, E. Franceschi, F.C. Corazza, P.S.P. Herrmann Jr. and J.V. Oliveira, *Journal of Food Engineering*, 101 (2010) pp. 365–369.
- [162] H.M. Solis-Solis, M. Calderon-Santoyo, P. Gutierrez-Martinez, S. Schorr-Galindo and J. A. Ragazzo-Sanchez, *Sens. Actuators B*, 125 (2007) pp. 415–421.
- [163] A. Zakaria, A. Shakaff, M. Masnan, F. Saad, A. Adom, M. Ahmad, M. Jaafar, A. Abdullah and L. Kamarudin, *Sensors*, 12 (2012) pp. 6023–6048.
- [164] K. Nayak, B.S. Supreetha, M. Deccaraman and V. Nayak, *International Journal of Engineering Research and Development*, 1 (2012), pp. 58–64.
- [165] A. Rudnitskaya, I. Delgadillo, S.M. Rocha, A.M. Costa and A. Legin, *Anal. Chim. Acta*, 563 (2006) pp. 315–318.
- [166] B-S. Kang, J-E. Lee and H-J. Park, *Food Chemistry*, 151 (2014) pp. 317–323.
- [167] H. Men, C. Zhang, Y. Zhang and H. Gao, *Advanced Materials Research*, (2013) pp. 333–338.
- [168] I. Yaroshenko, D. Kirsanov, L. Kartsova, N. Bhattacharyya, S. Sarkar and A. Legin, *Sens. Actuators*, 191 (2014) pp. 67–74.
- [169] K. Tiwari, B. Tudu, R. Bandyopadhyay and A. Chatterjee, *Journal of Food Engineering*, 117 (2013) pp. 205–210.
- [170] X. Cetó, C. Apetrei, M. del Valle, M.L. Rodríguez-Méndez, *Electrochimica Acta*, 120 (2014) pp. 180–186.
- [171] I.M. Apetrei, M.L. Rodríguez-Méndez, C. Apetrei, I. Nevares, M. del Alamo, J.A. de Saja, *Food Research International*, 45 (2012) pp. 244–249.
- [172] M.L. Rodríguez-Méndez, V. Parra, C. Apetrei, S. Villanueva, M. Gay, N. Prieto, J. Martínez and J.A. de Saja, *Microchim. Acta*, 163 (2008) pp. 23–31.
- [173] L. Pigani, G. Foca, K. Ionescu, V. Martina, A. Ulrici, F. Terzi, M. Vignali, C. Zanardi and R. Seeber, *Anal. Chim. Acta*, 614 (2008) pp. 213–222.
- [174] L. Lvova, S.S. Kim, A. Legin, Y. Vlasov, J.S. Yang, G.S. Cha and H. Nam, *Anal. Chim. Acta*, 468 (2002) pp. 303–314.
- [175] A. Rudnitskaya, E. Polshin, D. Kirsanov, J. Lammertyn, B. Nicolai, D. Saison, F. Delvaux and A. Legin, *Anal. Chim. Acta* 646 (2009) pp. 111–118.

- [176] Z. Kovács, E. Várvolgyi, L. Dénes, D. Szöllosi, A. Fekete, American Society of Agricultural and Biological Engineers, (2013).
- [177] X. Hong, J. Wang and S. Qiu, Food Research International, In Press, Corrected Proof, 2013.
- [178] L. Gil, J.M. Barat, D. Baigts, R. Martínez-Máñez, J. Soto, E. Garcia-Breijo, M-Concepción Aristoy, F. Toldrá and E. Llobet, Food Chemistry, 126 (2011) pp. 1261–1268.
- [179] W. Xia, X. Xing-lian and W. Peng, Food Science, 21 (2012).
- [180] M. Zhang, X. Wang, Y. Liu, X. Xu and G. Zhou, Food Chemistry, 135 (2012) pp. 1463-1470.
- [181] Z. Wei, J. Wang and X. Zhang, Electrochimica Acta, 88 (2013) pp. 231-239.
- [182] T.R.L.C. Paixão and M. Bertotti, Sens. Actuators B, 137 (2009) pp. 266–273.
- [183] O. Gursoy, P. Somervuo and T. Alatossava, Journal of Food Engineering, (2009) pp. 202-207.
- [184] M. Ghasemi-Varnamkhasti, S.S. Mohtasebi, M.L. Rodríguez-Méndez, M. Siadat, H. Ahmadi and S.H. Razavi, Trends in Food Science & Technology, 22 (2011) pp. 245-248.
- [185] M.L. Rodríguez-Méndez, C. Apetrei, J.A. Saja, Electrochim. Acta, 53 (2008) pp. 5867–5872.
- [186] J.L.H.C. Busch, K. Hrnčirik, E. Bulukin, C. Boucon and M. Mascini, J. Agric. Food Chem., 54 (2006) pp. 4371–4377.
- [187] I. Apetrei, C. Apetrei, Food Research International, 54, (2013) pp. 2075-2082.
- [188] P. Oliveri, M.A. Baldo, S. Daniel, M. Forina, Anal Bioanal. Chem., 395 (2009) pp. 1135–1143.
- [189] Z. Wei and J. Wang, Journal of Food Engineering, 117 (2013) pp. 158-164.
- [190] M. Liu, M. Wang, J. Wang, D. Li, Sens. Actuators B, 177 (2013) pp. 970–980.
- [191] I. Campos, R. Bataller, R. Armero, J. Gandia, J. Soto, R. Martínez-Máñez, L. Gil-Sánchez, Food Research International, 54 (2013) pp. 1369-1375.
- [192] V. Martina, K. Ionescu, L. Pigani, F. Terzi, A. Ulrici, C. Zanardi and R. Seeber, Anal. Bioanal. Chem., 387 (2007) pp. 2101–2110.
- [193] X. Tian, J. Wang and X. Zhang, Mathematical & Computer Modelling, 58 (2013) pp. 743-751.
- [194] A. Olesiuk, M. Nowacka, M. Wesoly, P. Ciosek, Sens. Actuators B, 187 (2013) pp. 234-240.
- [195] L. Nuñez, X. Cetó, M.I. Pividori, M.V.B. Zanoni and M. del Valle, Microchemical Journal, 110 (2013) pp. 273-279.
- [196] L. Sipos, Z. Kovács, V. Sági-Kiss, T. Csiki, Z. Kókai, A. Fekete, K. Héberger, Food Chemistry, 135 (2012) pp. 2947-2953.
- [197] R. Baby, M. Cabezas, E. Castro, R. Filip and N.E.W. de Reça, Sens. Actuators B, 106 (2005) pp. 24–28.
- [198] C. Di Natale, A. Macagnano, E. Martinelli, R. Paolesse, G. D'Arcangelo, C. Roscioni, A. Finazzi-Agro and A. D'Amico, Biosens. Bioelectronics, 18 (2003) pp. 1209–1218.
- [199] A. D'Amico, C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, E. Martinelli, G. Pennazza, M. Santonico, M. Bernabei, C. Roscioni, G. Galluccio, R. Bono, E. Finazzi Agro and S. Rullo, Sens. Actuators B, 130 (2008) pp. 458–465.
- [200] J-B. Yu, H-G. Byun, M-S. So and J-S. Huh, Sens. Actuators B, 108 (2005) pp. 305–308.
- [201] M. Gutiérrez, S. Alegret and M. del Valle, Biosens. Bioelectronics, 22 (2007) pp. 2171–2178.
- [202] M. Gutiérrez, S. Alegret and M. del Valle, Biosens. Bioelectronics, 23 (2008) pp. 795–802.
- [203] K. Woertz, C. Tissen, P. Kleinebudde, J. Breitkreutz, International Journal of Pharmaceutics, 417 (2011) pp. 256–271.
- [204] K.A. Ngo, P. Lauque and K. Aguir, Sensor Mater., 18 (2006) pp. 251–260.
- [205] T. Sobański, A. Szczurek, K. Nitsch, B.W. Licznarski and W. Radwan, Sens. Actuators B, 116 (2006) pp. 207–212.
- [206] E. Scorsone, A.M. Pisanelli and K.C. Persaud, Sens. Actuators B, 116 (2006) pp. 55–61.
- [207] R.C. Young, W.J. Buttner, B.R. Linnell, R. Ramesham, Sens. Actuators B, 93 (2003) pp. 7–16.

- [208] A. Mimendia, A. Legin, A. Merkoç, M. del Valle, *Sens. Actuators B*, 146 (2010) pp. 420–426.
- [209] D. Kirsanov, O. Zadorozhnaya, A. Krashennnikov, N. Komarova, A. Popov and A. Legin, *Sens. Actuators B*, 179 (2013) pp. 282–286.
- [210] A. Legin, A. Rudnitskaya, V. Ipatov, Y.G. Vlasov, *Russ. J. Appl. Chem.*, 78 (2005) pp. 89–95.
- [211] M. Gutiérrez, S. Alegret, R. Caceres, J. Casadesus, O. Marfà and M. del Valle, *Computers and Electronics in Agriculture*, 57 (2007) pp. 12–22.
- [212] J. Yáñez-Heras, D. Pallarola, F. Battaglini, *Biosens. Bioelectronics*, 25 (2010) pp. 2470–2476.
- [213] G.S. Braga, L.G. Paterno and F.J. Fonseca, *Sens. Actuators B*, 171–172 (2012) pp. 181–189.
- [214] L. Bueno and T.R.L.C. Paixao, *Talanta*, 87 (2011) pp. 210–215.
- [215] M. Pardo, L.G. Kwong, G. Sberveglieri, K. Brubaker, J.F. Schneider, W.R. Penrose, and J.R. Stetter, *Sens. Actuators B*, 106 (2005) 136–143.
- [216] S. Benedetti, N. Sinelli, S. Buratti and M. Riva, *J. Dairy Science*, 88 (2005) pp. 3044–3051.
- [217] P. Boilot, E.L. Hines, M.A. Gongora and R.S. Folland, *Sens. Actuators B*, 88 (2003) pp. 80–88.
- [218] E. Privat, S. Roussel, P. Grenier and V. B-Maurel, *Sc. des Aliments*, 18 (1998) pp. 459–470.
- [219] F. Winqvist, S. Holmin, C. Krantz-Rülcker, P. Wide, I. Lundström, *Analytica Chimica Acta*, 406 (2000) pp. 147–157.
- [220] C. Söderström, A. Rudnitskaya, A. Legin and C. Krantz-Rülcker, *Journal of Biotechnology*, 119 (2005) pp. 300–308.
- [221] M. Gutiérrez, A. Llobera, A. Ipatov, J. Vila-Planas, S. Mínguez, S. Demming, S. Büttgenbach, F. Capdevila, C. Domingo and C. Jiménez-Jorquera, *Sensors*, 11 (2011) pp. 4840–4857.
- [222] A. Bulbarello, M. Cuenca, L. Schweikert, S. Mannino and M. Scampicchio, *Electroanalysis*, 24 (2012) pp. 1989–1994.
- [223] P. Ciosek, A. Kutyła-Olesiuk, S. Dziedzic and W. Jankowski, *Fifth International Conference on Sensing Technology*, (2011) pp. 442–445.
- [224] A. Kutyła-Olesiuk, M. Zaborowski, P. Prokaryn and P. Ciosek, *Bioelectrochemistry*, 87 (2012) pp. 104–113.
- [225] R. Banerjee, B. Tudu, L. Shawa, A. Jana, N. Bhattacharyya and R. Bandyopadhyay, *Journal of Food Engineering*, 110 (2012) pp. 356–363.
- [226] M.L. Rodríguez-Méndez, A.A. Arrieta, V. Parra, A. Bernal, A. Vegas, S. Villanueva, R. Gutiérrez-Osuna and J.A. de Saja, *IEEE Sensors Journal*, 4 (2004) pp. 348–354.
- [227] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D’Amico, M. Ubigli, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov, *Sens. Actuators B*, 69 (2000) pp. 342–347.
- [228] L. Gil-Sánchez, J. Soto, R. Martínez-Máñez, E. Garcia-Breijo, J. Ibáñez and E. Llobet, *Sens. Actuators A*, 171 (2011) pp. 152–158.
- [229] S. Buratti, D. Ballabio, G. Giovanelli, C.M.Z. Dominguez, A. Moles, S. Benedetti and N. Sinelli, *Analytica Chimica Acta*, 697 (2011) pp. 67–74.
- [230] S. Buratti, S. Benedetti, M. Scampicchio and E.C. Pangerod, *Analytica Chimica Acta*, 525 (2004) pp. 133–139.
- [231] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D’Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov, *Sens. Actuators B*, 64 (2000) pp. 15–21.
- [232] M. Cole, J.A. Covington and J.W. Gardner, *Sens. Actuators B*, 156 (2011) pp. 832–839.
- [233] F. Winqvist, I. Lundström and P. Wide, *Sens. Actuators B*, 58 (1999) pp. 512–517.
- [234] A. Zakaria, A.Y. Md. Shakaff, A.H. Adom, M.N. Ahmad, M.J. Masnan, A.H.A. Aziz, N.A. Fikri, A.H. Abdullah and L.M. Kamarudin, *Sensors*, 10 (2010) pp. 8782–8796.
- [235] M. Laureati, S. Buratti, A. Bassoli, G. Borgonovo and E. Pagliarini, *Food Research International*, 43 (2010) pp. 959–964.

CHAPITRE II

Dispositifs expérimentaux de nez et langue électroniques

I. Introduction

Dans la présente étude, nous nous intéresserons, plus particulièrement, aux capteurs à oxydes métalliques pour développer le dispositif expérimental de nez électronique, aux capteurs potentiométriques et voltammétriques utilisés dans les systèmes de langues électroniques et l'association de différentes familles de capteurs pour l'élaboration des systèmes sensoriels hybrides.

Dans un premier temps, nous présenterons le prototype du nez électronique utilisé. Les éléments qui le constituent à savoir: la matrice de capteurs, le système d'échantillonnage et l'acquisition des données seront décrits en détail. Dans la deuxième partie, nous présenterons les différents dispositifs de langues électroniques que nous avons utilisés au cours de nos travaux de thèse. En premier lieu, nous allons détailler le nouveau procédé de fabrication des électrodes de diamant dopé au bore qui va permettre la réalisation de microcellules électrochimiques planaires pour la détection des métaux lourds par DPASV. Ces microélectrodes ont été exploitées pour la mise en place d'une langue électronique voltammétrique. Ensuite, nous décrirons les éléments constituant une autre langue électronique de type voltammétrique, à savoir, la matrice des électrodes, la cellule de mesure et le système d'acquisition des données.

Nous exposons, ensuite, le dispositif de langue électronique potentiométrique qui a été conçu à base de sept électrodes sélectives aux ions. Enfin, nous introduisons la technologie mise en œuvre pour réaliser des capteurs potentiométriques et voltammétriques en vue de constituer un système de langue électronique hybride.

Pour chaque système sensoriel électronique utilisé, nous décrirons le protocole expérimental appliqué pour chaque expérimentation.

II. Dispositif du nez électronique

Avant de présenter le dispositif expérimental du nez électronique utilisé pour la caractérisation des produits de l'agroalimentaire, une brève définition des cas de figures qui peuvent être mis en œuvre est rappelée, à savoir, le dispositif ouvert, statique et dynamique.

Le dispositif ouvert [1,2] se caractérise par sa simplicité. En effet, l'échantillon se trouve dans un cristalliseur ouvert, la matrice de capteurs étant située au-dessus (Figure II.1 (a)). Certes, c'est un dispositif très facile à réaliser, mais qui présente beaucoup d'inconvénients. La détection ainsi que l'identification, de la substance gazeuse cible, seront très difficiles à cause de plusieurs grandeurs interférentes telles que les paramètres atmosphériques (variations de l'humidité, de la température ou de la vitesse de l'effluent) ou d'autres gaz ou polluants contenus dans l'air (parfums, fumées de cigarettes, poussières...).

Le dispositif statique [3,4] se compose principalement d'une enceinte hermétique, de téflon ou d'acier inoxydable, un agitateur et une seringue (Figure II.1 (b)). Généralement, la substance odorante ou mélange gazeux à étudier est injecté dans l'enceinte hermétique qui contient le gaz de référence par l'intermédiaire d'une seringue. Puis, grâce à un agitateur, nous obtenons un mélange homogène qui pourra alors être caractérisé par les capteurs. La simplicité et le coût réduit de sa mise en œuvre sont les avantages d'un tel dispositif. Cependant, le choix du matériau de construction de l'enceinte, son volume, le temps de diffusion et d'équilibre assez long et le mode de préparation de l'échantillon à injecter sont les problèmes majeurs rencontrés [5,6]. Pour pallier à ces inconvénients, Z. Zhong et al. ont proposé les dispositifs semi-statiques ou encore des systèmes à prélèvement automatique d'échantillons d'odeurs [6] qui montrent certains avantages par rapport au dispositif classique.

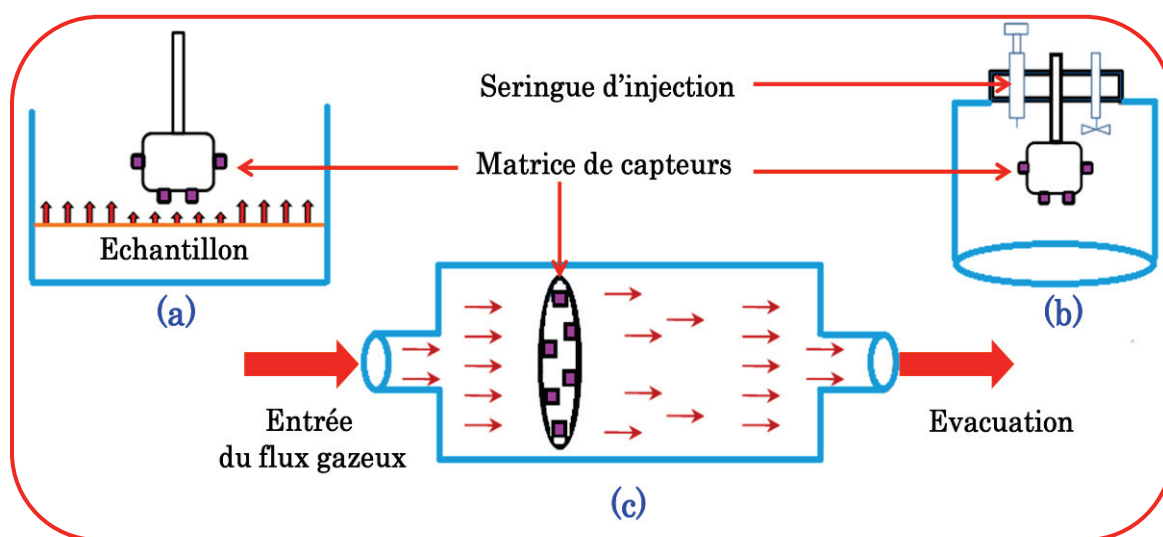


Figure II.1: Les trois cas de figures des dispositifs des nez électroniques: a) ouvert, b) statique, c) dynamique.

Le dispositif dynamique [7,8] implique que la matrice de capteurs soit soumise en permanence et sans interruption au mélange gazeux dans un intervalle de temps bien défini. Typiquement, le système dynamique se compose d'une enceinte, liée à des débitmètres massiques, comprenant une entrée et une évacuation du flux gazeux (Figure II.1 (c)). Ce dispositif offre beaucoup d'avantages,

notamment en termes de rapidité, de contrôle des paramètres expérimentaux et la possibilité d'effectuer des mesures reproductibles et fiables. Ainsi, en faisant intervenir le mélange gazeux sous forme de flux continu, la décomposition gazeuse du mélange, due à la réaction chimique avec la couche sensible des capteurs, sera continuellement évacuée et renouvelée par le mélange gazeux original à analyser [9]. Par ailleurs, les problèmes liés à l'intoxication des capteurs par les gaz, à l'absorption, à la désorption sur les parois et les temps de réponse des capteurs seront évités.

Pour toutes ces raisons, nous choisissons donc comme dispositif un système dynamique pour le dispositif du nez électronique qui sera utilisé dans le cadre de cette thèse. Le premier dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation de la drogue, du fromage et des eaux minérales marocaines fût conçu et développé au laboratoire (Figure II.2) [10].

Les principales parties constituant un nez artificiel sont le système d'échantillonnage du produit à analyser, la cellule de mesure qui contient une matrice de capteurs sensibles et le système d'acquisition et de traitement des données. Dans ce qui suit, nous allons détailler les composantes essentielles de chaque partie.

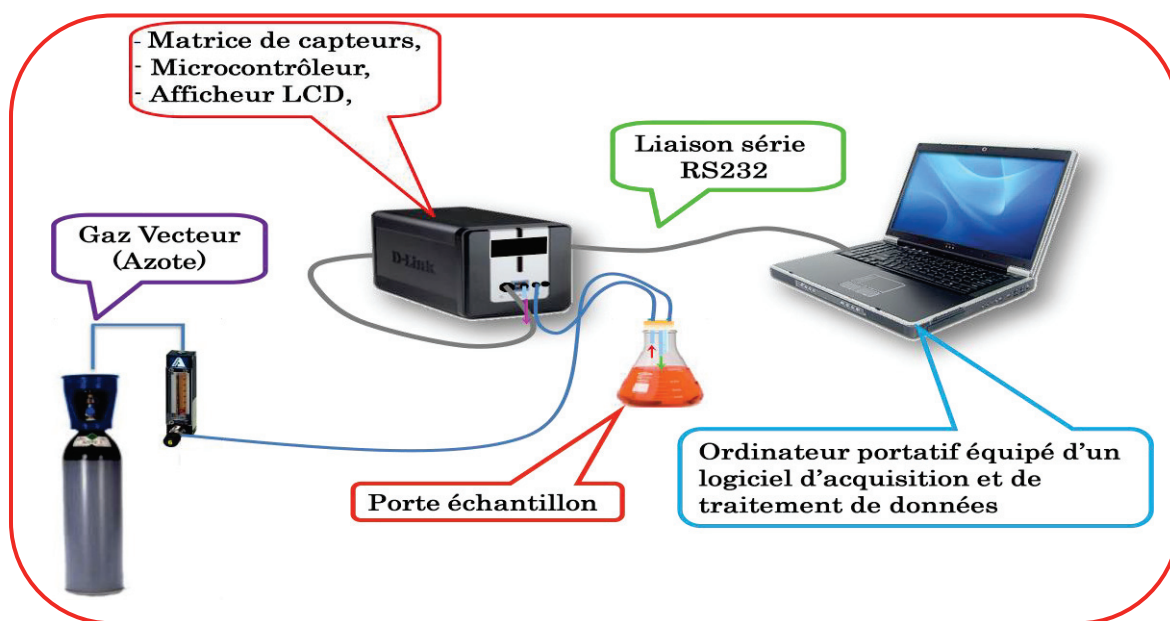


Figure II.2: Représentation schématique du système du nez électronique.

II.1. Système d'échantillonnage

Nommé aussi chambre d'échantillonnage, cellule d'échantillonnage ou porte échantillon, c'est l'endroit où l'échantillon à analyser (nécessitant un traitement préalable ou non) est placé. Généralement, c'est un flacon en verre ou un Erlenmeyer. Pour mieux exploiter la majorité de l'espace de tête «headspace» (espace au dessus de l'analyte où se fera la mesure), il convient de laisser un certain temps (temps bien défini pour l'ensemble de mesures) l'échantillon enfermé dans

la cellule. Juste après, les composés volatils recueillis sont acheminés, par l'intermédiaire du flux du gaz vecteur (Azote), vers la matrice des capteurs. Un ensemble de tuyaux en silicone ont été utilisés pour réaliser cette connexion. Le débit du générateur du flux ne doit pas être trop lent, mais non plus trop rapide pour ne pas refroidir les capteurs de gaz. Un flux de 100mL/min (soit 1000 sccm: Standard Cubic Centimeters per ten Minutes) convient bien.

II.2. Cellule de mesure

La cellule de mesure et sa géométrie constituent les éléments essentiels dans la conception des systèmes du nez électronique. En plus, plusieurs critères de construction doivent être respectés, notamment en termes d'une adaptabilité aisée, de coût réduit, de poids faible, et de faibles dimensions [11]. Il existe plusieurs types de géométrie: rectangulaire, cylindrique,... [12,13]. Nous avons respecté la totalité de ces critères et nous avons opté pour une forme cubique dans laquelle cinq capteurs de type Tagushi Gas Sensor (TGS) sont disposés régulièrement en cercle sur un plan horizontal (Figure. II.3).

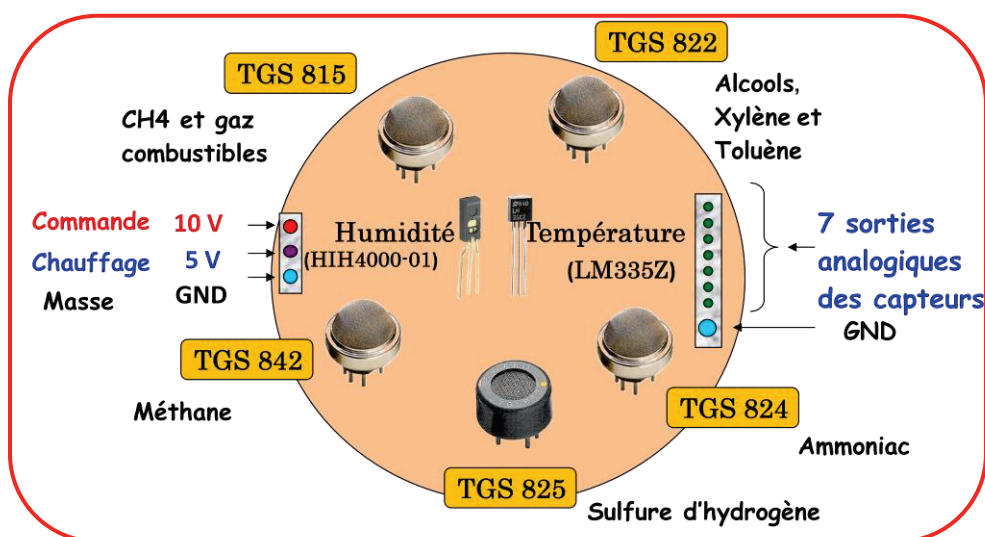


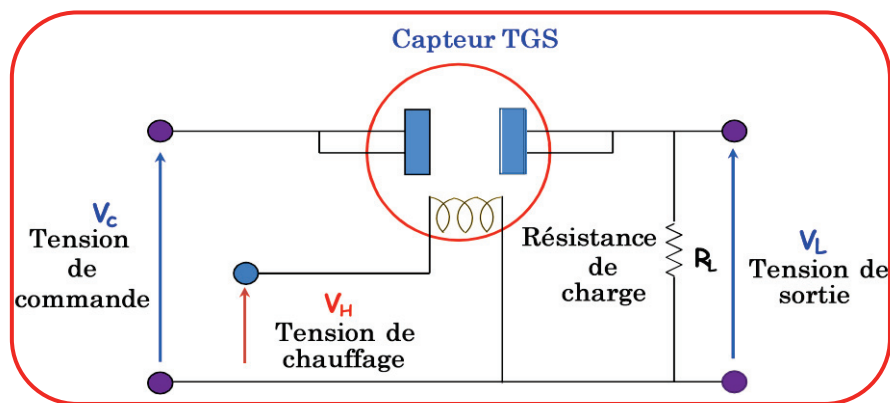
Figure II.3 : Schéma de la matrice de capteurs.

La matrice de capteurs est connectée à l'alimentation électrique, de commande V_C et de chauffe V_H (mode isotherme), et à l'unité d'acquisition des données qui se charge de récupérer les signaux provenant des capteurs. Le schéma électronique de l'alimentation des capteurs est donné en Annexe 1. Ce circuit comporte des régulateurs de tension permettant d'ajuster les tensions de chauffage et de polarisation. Ces tensions sont utilisées pour alimenter la résistance chauffante de chaque capteur. Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi des capteurs de gaz résistifs du commerce de la série TGS 8xx fournis par la société japonaise Figaro Engineering Incorporation (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Série des capteurs TGS choisis.

Capteur	Application industrielle (gaz cible)
TGS 815	Grande sensibilité au CH ₄ et gaz combustibles
TGS 822	Grande sensibilité aux Alcools, Xylène et toluène
TGS 824	Grande sensibilité au gaz d'ammoniac (NH ₃)
TGS 825	Grande sensibilité au sulfure d'hydrogène (H ₂ S)
TGS 842	Grande sensibilité au méthane

Le montage conditionneur de ces capteurs est très simple. Pour mesurer les variations de conductance dues à la présence d'une odeur, les capteurs sont placés dans un circuit en demi-pont (Figure II.4).

**Figure II.4. Schéma électrique du circuit de conditionnement d'un capteur TGS.**

Dans ce montage, les variations de la conductance G se traduisent par une variation de la tension V_L aux bornes de la résistance de charge R_L . A partir de l'expression du diviseur de tension, nous pouvons en déduire la conductance du capteur:

$$G = \frac{1}{R_L} \cdot \left(\frac{V_L}{V_C - V_L} \right)$$

Avec, V_C : la tension de commande et G : la conductance du capteur.

Par ailleurs, la résistance de charge R_L sert également de protection contre les fortes consommations de puissance du capteur. Ainsi, sa valeur doit être judicieusement choisie pour obtenir une bonne marge de mesure.

Malgré les avantages de ces capteurs, ils sont largement influencés par des conditions environnementales comme l'humidité et la température. Donc, pour mieux contrôler cet environnement, la mesure de la température et de l'humidité est primordiale [14-16]. Ainsi, un capteur d'humidité de type capacitif (HIH-4000-01 de la société Honeywell) et un capteur de

température de type LM335Z de la société National Semi-Conductors ont été placés dans la cellule de mesures (Figure II.3). Le capteur de température a été étalonné pour une gamme de température allant de 20 à 55 °C. Quant au capteur d'humidité, l'étalonnage a été effectué en utilisant la méthode des solutions salines saturées [17].

II.3. Système d'acquisition des données

L'apprentissage d'un système sensoriel électronique requiert le suivi des réponses des capteurs afin de vérifier continuellement la validité des données. Ce processus, qui rentre dans la phase d'acquisition des données, consiste à stocker, à traiter et à interroger les données issues de capteurs et permettre alors à l'opérateur d'en faire des analyses. D'une manière générale, l'acquisition des données est une interface entre le monde analogique, constitué des capteurs de grandeurs physiques suivis de conditionneurs de signal, et le monde numérique, constitué de convertisseurs analogiques numériques et des organes de traitement et de commande. L'acquisition des données peut être effectuée moyennant différentes architectures: ASIC (Application Specific Integrated Circuit), FPGA (Field Programmable Gate Array), DSP (Digital Signal Processors) ou par Microcontrôleur. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser un microcontrôleur pour réaliser un prototype du nez électronique portatif.

II.3.1. Carte à microcontrôleur

Cette carte est centrée autour d'un microcontrôleur PIC16F877. Les spécifications techniques du microcontrôleur PIC16F877 sont résumées dans le tableau II.2. Le Convertisseur Analogique Numérique (CAN) présent dans le 16F877 est un CAN 10 bits. Ce CAN peut convertir les tensions analogiques de 8 voies disponibles sur ce microcontrôleur en une valeur numérique binaire. Sa résolution de 10 bits donne une précision en 5 V de 5 mV environ, ce qui est une précision tout à fait intéressante pour la plupart des besoins de l'utilisateur.

Tableau II.2: Résumé des spécifications techniques du microcontrôleur PIC16F877.

Fréquence	1-20 MHz
Nombre d'Entrées/Sorties	33
Taille mémoire de programme	Flash
Mémoire de données	8 Kmots (1mot = 14 bits)
RAM	256 bits
CAN	Jusqu'à 8 entrées analogiques Avec une résolution de 10 bits
Timers	1 de 16 bits 2 de 8 bits

Le schéma de la carte à microcontrôleur est illustré sur la figure II.5. Pour pouvoir échanger des informations avec le PC, la carte à microcontrôleur est équipée d'un connecteur RS-232. Les liaisons séries permettent la communication entre deux systèmes numériques en limitant le nombre de fils de transmission. La liaison série aux normes RS-232 est très utilisée dans le monde de l'informatique. Elle est de type asynchrone, c'est à dire qu'elle ne transmet pas de signal horloge. Sur une liaison RS-232, les bits informations circulent les uns après les autres sur le même fil. Le nombre de fil est alors réduit à son plus simple minimum (une masse, un fil pour l'émission des données (TX) et un autre pour la réception (RX)).

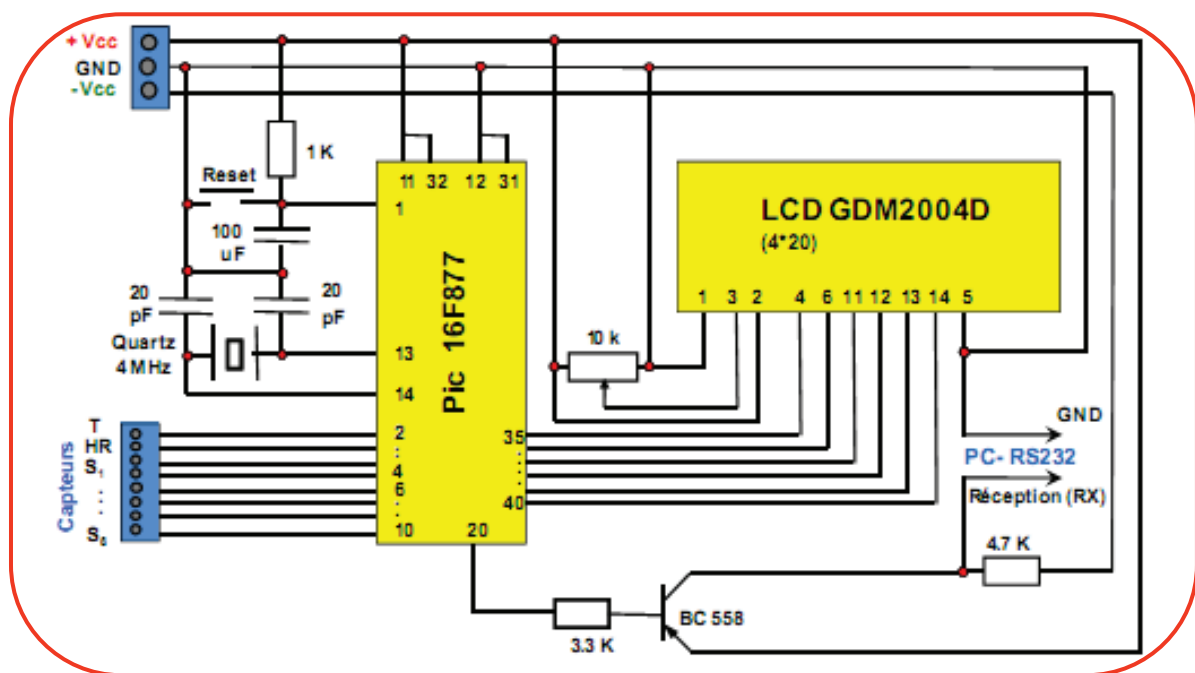


Figure II.5: Schéma de la carte à microcontrôleur PIC 16F877.

Ainsi, ces informations numérisées sont transférées vers un ordinateur équipé d'un langage de programmation pour l'acquisition des données et après pour leur analyse et traitement.

II.3.2. Description du logiciel utilisé

Le développeur peut écrire des programmes à l'aide de langages généralistes tels que le C, le C++, le Visual Basic, le Pascal, le Delphi, LabVIEW, etc. Le langage de programmation graphique «G», connu sous le nom LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench), permet de répondre aux besoins de l'acquisition des données, du traitement du signal et encore de la création de faces-avant graphiques pour la présentation des résultats et le suivi de l'évolution de l'ensemble des capteurs.

LabVIEW est le langage de programmation graphique. Il est destiné au développement d'applications d'acquisition, d'analyse et de présentation des données. Couplé à la carte à

microcontrôleur, ce logiciel permet de gérer des flux d'informations numériques ou analogiques et de créer ou de simuler des appareils de laboratoire. Le langage LabVIEW est un environnement complet de conception et de réalisation à la fois souple et puissant, le but étant de favoriser l'approche intuitive du programmeur ou de l'utilisateur [18]. Ce langage propose un environnement destiné à l'instrumentation où l'on retrouve les quatre fonctions de base nécessaires à plusieurs applications:

- Acquisition et restitution des données: contrôle d'instruments (GPIB, série, etc.), gestion de cartes d'entrées/sorties numériques/analogiques, gestion de cartes d'acquisition d'images, etc.;
- Analyse et traitement des données: traitement du signal (génération, filtrage, FFT, etc.), traitement statistique (régression, lissage, moyenne, etc.);
- Présentation et stockage des données: affichage (courbes, graphiques 2D, etc.), stockage des données (archivage, impression);
- Exportation des données : échange de données (Active X, etc.), gestion d'un réseau (TCP/IP, Internet, Field Bus, série, etc.).

Dans notre cas, nous avons exploité deux fonctions de base, à savoir, l'acquisition et la présentation, d'une part, et le stockage des données, d'autre part, dans le but d'élaborer un programme permettant de contrôler le dispositif expérimental. Une image de l'interface du programme est illustrée sur la figure II.6.

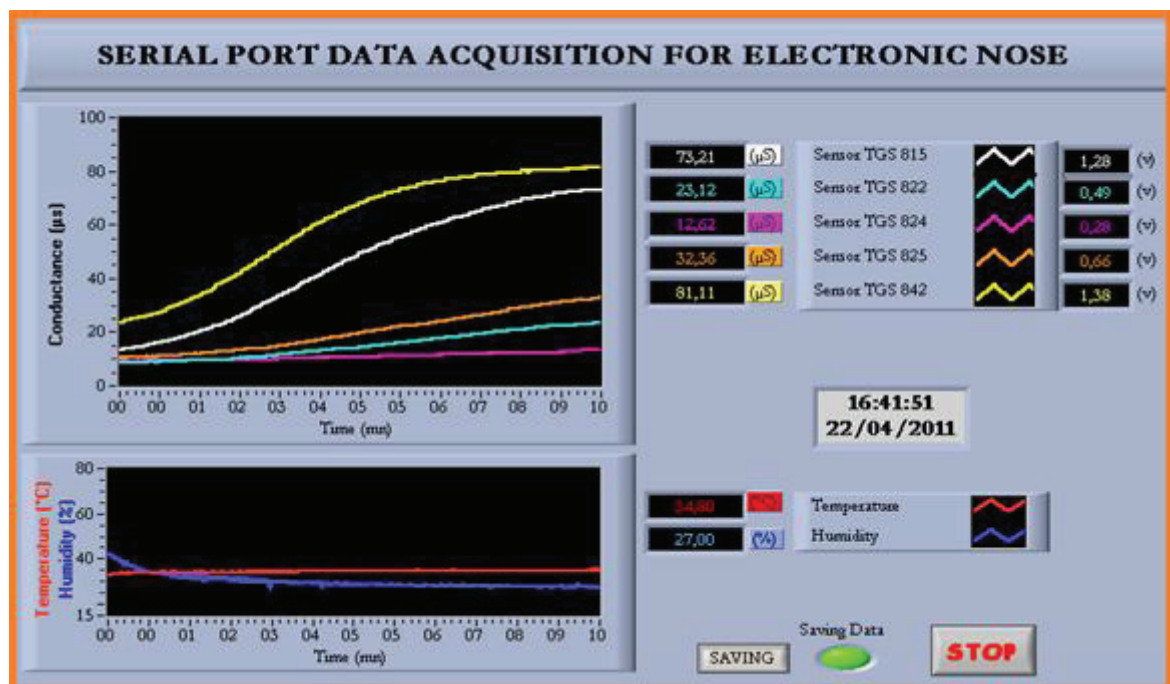


Figure II.6: Face avant de l'application développée avec LabView.

II.4. Protocole de mesures

Afin de stabiliser la couche sensible des capteurs TGS et de garantir une bonne répétitivité de mesures, tous les capteurs doivent être soumis à une tension de chauffage V_H de 5 volts et une tension de commande V_C de 10 volts pendant 15 jours en continu [15]. Après, pour chaque jour de mesure nous faisons passer un gaz de référence (Azote pur) avec un débit approprié, afin de dégager tous les gaz résiduels existant dans la cellule de mesure et aussi pour régénérer les capteurs [19]. La durée d'exposition et le débit du gaz sont les mêmes que ceux que nous utilisons pour la caractérisation en présence de l'échantillon à analyser. Pour chaque mesure deux processus de caractérisation ont été effectués:

- Nous mesurons la réponse des capteurs en présence du gaz de référence seul et nous la sauvegardons comme réponse de base.
- Nous mesurons la réponse des capteurs en présence de l'échantillon et le gaz vecteur avec le même débit et la même durée d'exposition (10 minutes).

La réponse des capteurs en présence de l'échantillon seul est considérée comme la différence entre ces deux réponses. La durée de la régénération des capteurs est de 5 minutes. La température et l'humidité relative à l'intérieur de la cellule de mesure doivent être contrôlées pendant chaque mesure.

Ce cycle de mesures est répété pour chaque type de produit à analyser plusieurs fois sur des échantillons différents afin d'élaborer une base de données pour permettre de créer une base d'apprentissage de taille suffisante et de tester la reproductibilité des mesures.

III. Dispositifs de langues électroniques

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux langues électroniques de type voltammétriques. La première langue, conçue et développée à l'Institut des Sciences Analytiques de l'Université de Lyon, est basée sur des électrodes de diamant dopé au Bore, et est dédiée pour détecter et identifier les métaux lourds dans des eaux de rivières marocaines et françaises. La deuxième langue artificielle, basée sur quatre capteurs voltammétriques, est utilisée pour caractériser des huiles d'olives vierges marocaines issues de cinq régions différentes. Cette caractérisation s'est déroulée à Monastir (Tunisie) dans le cadre du projet PCSI AUF entre l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon, le Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés, de l'Université de Monastir et le notre.

III.1. Langue électronique voltammétrique à base des électrodes de Diamant dopé au Bore

Trois composantes sont importantes pour constituer une langue artificielle: une matrice de capteurs, une cellule de mesure et un système d'acquisition et traitement des données. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons détailler chacune de ces composantes.

III.1.1. Caractéristiques du Diamant Dopé au Bore (BDD)

L'apparition du diamant dans le domaine de l'électrochimie [20] a donc été liée aux développements des procédés de dopage du diamant [21]. En effet, pour que le diamant puisse être utilisé comme électrode il faut qu'il ait un comportement métallique, ce qui implique de doper lourdement le diamant au bore. Depuis, les électrodes BDD se sont imposées comme étant une électrode phare dans le domaine de l'électrochimie [22], la bioanalyse [23-25] ou les procédés de dépollution [26-28]. Cet engouement tient aux propriétés électrochimiques exceptionnelles du diamant alliant faible courant de fond, large fenêtre de potentiel en milieu aqueux et bonne résistance à l'encrassement.

Par ailleurs, les courants résiduels observés sur les électrodes BDD sont très faibles [29], typiquement de l'ordre de dix fois inférieurs à ceux d'une électrode métallique conventionnelle. Ainsi, c'est ce faible courant résiduel qui améliore considérablement la sensibilité des électrodes en augmentant le rapport signal sur bruit. Cet avantage est également renforcé par la stabilité et la reproductibilité de l'amplitude du courant résiduel [22]. La sensibilité et la reproductibilité des mesures confèrent au BDD un avantage majeur par rapport aux électrodes usuelles pour les applications dans le domaine des capteurs voltammétriques.

La très large fenêtre électrochimique des électrodes BDD en milieux aqueux [30] représente un atout majeur pour de nombreuses applications (diagnostique, analyse, dépollution...). Les électrodes BDD permettent l'exploration de plages de potentiels inaccessibles aux autres électrodes conventionnelles (or, platine, carbone vitreux). Comparativement à ces électrodes qui voient leurs propriétés chuter avec le temps (à cause de l'accumulation d'espèces sur leurs surfaces) et particulièrement dans les milieux organiques complexes, les électrodes BDD conservent leurs attributs plus longtemps. Nous remarquons aussi que ces électrodes sont peu sensibles à la corrosion [31]. Cependant, la synthèse des films BDD n'est pas du tout aisée dans la mesure où elle doit être faite par dépôt chimique en phase vapeur à micro-ondes assistée par plasma (Microwave Assisted Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (MPECVD)), à des températures supérieures à 800°C. Il faut ajouter que la microstructuration des films minces déposés sur les microcellules est généralement effectuée par des techniques de photolithographie nécessitant d'utiliser des résines

photosensibles et des attaques chimiques sélectives (lift-off). Certes, ces techniques sont bien placées pour atteindre une excellente résolution, d'ordre de grandeur du micromètre, mais elles demandent plusieurs étapes dans un environnement de salle blanche, et chacune de ces étapes présente un risque d'erreur [32]. D'où la nécessité de développer un nouveau procédé de fabrication permettant de surmonter tout inconvénient des méthodes photolithographiques.

III.1.2. Description du procédé technologique

Le procédé technologique permettant la fabrication des électrodes BDD consiste à microstructurer le film mince de BDD déposé sur une couche isolante de silice par micro-usinage laser femtoseconde. Ces lasers permettent d'atteindre des densités de puissance supérieures à celles des lasers de durée d'impulsion nanoseconde voire picoseconde. Les microélectrodes formant la microcellule BDD ont des tailles de quelques centaines de microns, par conséquent, un micro-usinage laser est tout à fait réalisable. Le faisceau laser de durée d'impulsions femtosecondes agit sur la morphologie de la surface des films à l'échelle nanométrique afin de définir un réseau de trous [33]. La structure de la surface peut alors être contrôlée en modifiant la polarisation et la longueur d'onde du faisceau laser. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la surface des BDD montre que la structure est de type microcristalline (Figure II.7). La moyenne de la taille des cristaux est de l'ordre de 100 nm. Certains cristaux de grande taille apparaissent également.

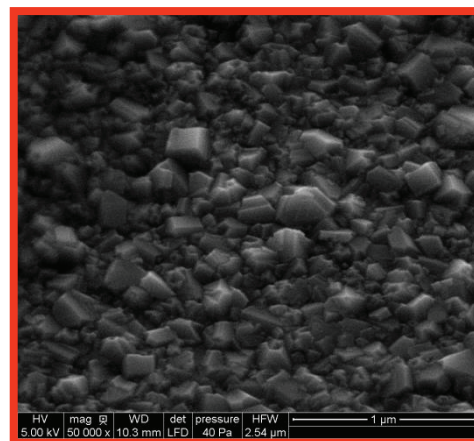


Figure II.7: Structure microcristalline de la BDD [32].

L'image MEB du chemin de gravure de la microcellule micro-usinée est présentée sur la figure II.8. Sa largeur est d'environ 50 μm . La couche de la BDD, la couche isolante et la couche du silicium apparaissent clairement après le micro-usinage laser femtoseconde. Le fait de réaliser un usinage immédiat a un avantage significatif sur la photolithographie conventionnelle, car une seule étape est nécessaire pour former toutes les microcellules électrochimiques, du coup, le processus est rapide et n'a pas besoin de réactifs chimiques. Une autre caractéristique de ce type de micro-usinage (direct) est que l'ordinateur commande le trajet du faisceau laser par rapport à la pièce à usiner. Cela

permet d'obtenir rapidement et avec précision des structures répétitives. En effet, si des changements sont nécessaires, ils peuvent être immédiats car la programmation du chemin laser peut être modifiée.

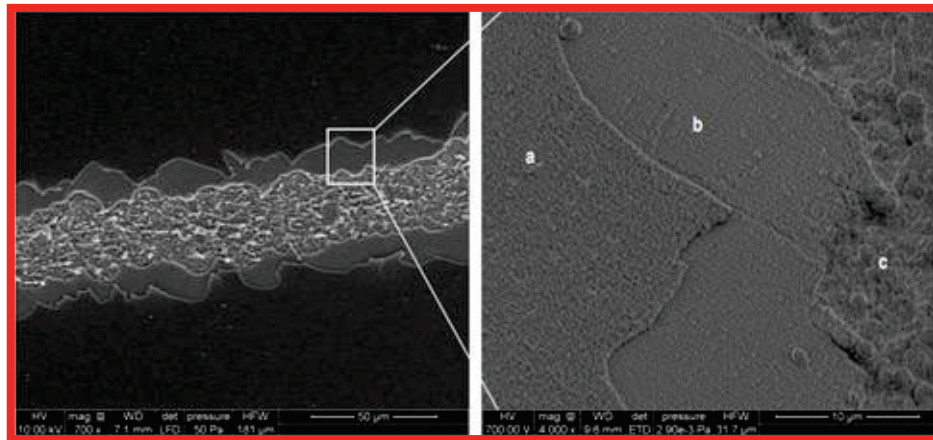


Figure II.8: Découpage laser femtoseconde micro-usiné (gauche), et sur la droite, a: BDD et b: des couches de nitrure de silicium et c: substrat de silicium [32].

III.1.3. Fabrication des électrodes de diamant dopé au Bore

La langue électronique développée pour cette étude se base sur le principe de la multi-détection simultanée des espèces chimiques. Elle est constituée de microcellules électrochimiques planes intégrées en un film de 300 nm de diamant microcristallin dopé au bore à 8000 ppm et déposé sur une tranche de silicium isolé de 4 pouces de diamètre. Les électrodes BDD ont été produites par Adamant Technologies (La Chaux-de-Fonds, Suisse). Le diamant polycristallin dopé au bore (concentration de bore supérieur à 8000 ppm) a été obtenu par MPECVD sur du silicium recouvert d'une couche isolante d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium ($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$) de 0,5 µm d'épaisseur. Les électrodes ont été microstructurées dans la plaquette de BDD par micro-usinage [34]. Celui-ci a été mené par IMPULSION SAS Entreprise à l'aide d'un laser femtoseconde (5 kHz, 2,5 W, 800 nm, 150 fs); une tête de balayage et un ensemble XYZ de déplacement des plaques. Les paramètres choisis lors du traitement sont les suivants: Puissance 150 mW; scanner optique 80 mm et la vitesse 10-20 mm/s. La structure de chaque microcellule BDD, en particulier l'électrode de travail, contre-électrode et la pseudo-référence, est représentée sur la figure II.9.

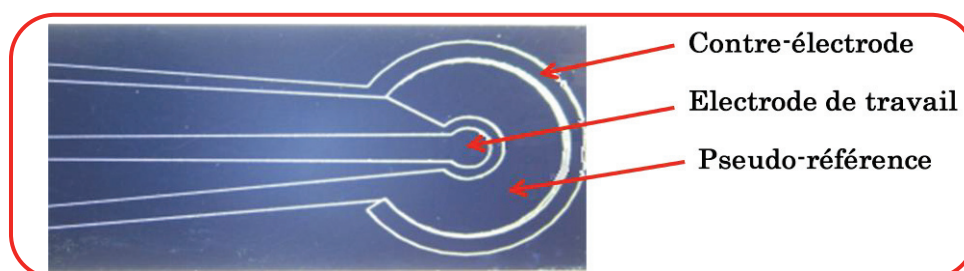


Figure II.9: Electrodes de travail, contre et pseudo-référence de la BDD.

III.1.4. Microcellule électrochimique de mesure

La conception de telle microélectrode a suscité le développement de microcellules fluidiques miniaturisées et bien adaptées. Dans ce sens, nous avons utilisé une microcellule fluidique de type FC4 fournie par BVT Technologies, République Tchèque (Figure II.10). Conçue en polyétheréthercétone (PEEK), elle a des terminaisons en téflon permettant une connexion entièrement compatible aux tubes de chromatographie. L'électrode est insérée dans le compartiment (front descendant), puis le couvercle est fermé et serré par une vis. L'écoulement de la solution se fait à jet orthogonal (wall-jet) sur l'électrode de travail et est optimisée pour éviter les bulles. En effet, dans le cas du système "wall-jet" couplé à la détection électrochimique, le flux de la solution à analyser, émanant d'un orifice de faible diamètre, est normal à la surface de l'électrode de travail. La solution qui touche la surface de l'électrode provient essentiellement du jet et non du volume mort de la cellule. Ainsi, la solution qui arrive sur l'électrode est toujours fraîche. Cette microcellule est choisie pour son faible volume; 5 μL de la solution suffisent pour faire les tests. A l'autre extrémité de la microcellule, un câble de sortie sera connecté à une unité d'acquisition des données.

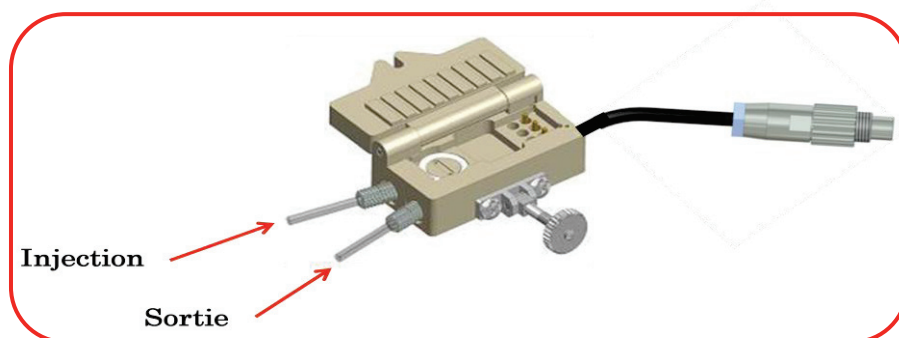


Figure II.10: Microcellule fluidique.

III.1.5. Système d'acquisition des données

L'équipement couramment répandu pour faire des mesures en électrochimie est le potentiostat. Développé en 1942 par Hickling [35], cet équipement permet à la fois de mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de fournir le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. La figure II.11 représente le schéma de principe d'un potentiostat. Ce montage évite que le courant ne circule dans l'électrode de référence et que sa composition ne varie au cours de la mesure, ce qui engendrerait un potentiel fluctuant.

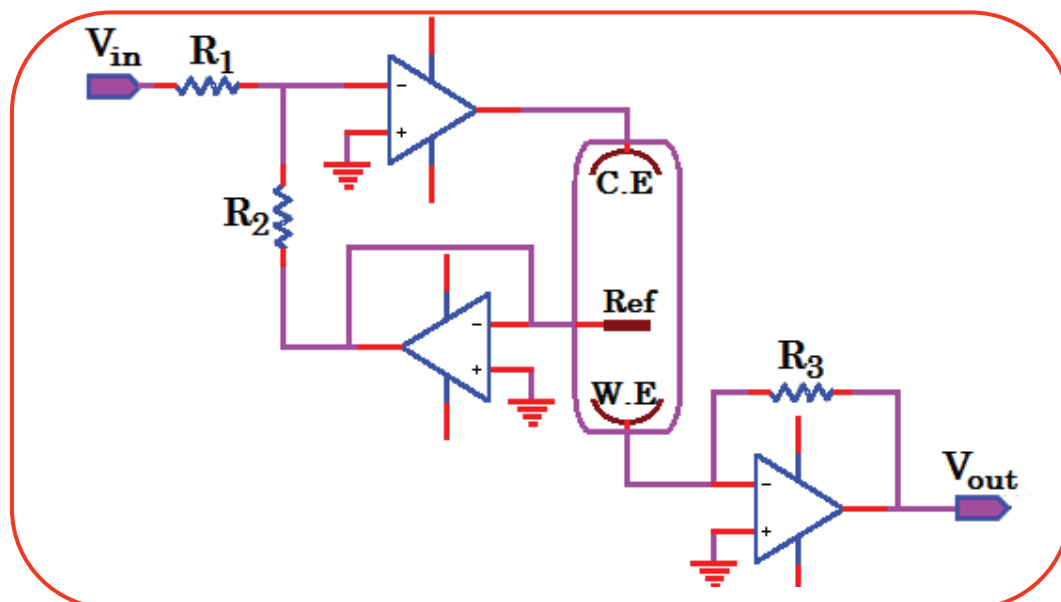


Figure II.11: Schéma de principe d'un potentiostat

Le système électrochimique est piloté par un potentiostat PalmSens (Eindhoven, Hollande), qui permet l'application de diverses techniques ampérométriques et potentiométriques (Figure II.12). Cet instrument est connecté à l'ordinateur par l'intermédiaire d'un port USB ou série (RS232) ou au moyen du câble de technologie sans fil Bluetooth. Il est doté d'un logiciel d'acquisition et de traçage des données relatives à la méthode électrochimique choisie. La voltammétrie à redissolution anodique à impulsion différentielle (DPASV) et la voltammétrie cyclique, en particulier, sont pilotées par PalmSens associé au logiciel PSTrace pour l'acquisition et le traitement des données. En effet, ayant une interface interactive, le programme effectue automatiquement la sélection du potentiel de pic, la hauteur, la surface et la largeur. Une régression linéaire ou intégration peut être réalisée sur une partie notable de la courbe obtenue. Le lissage de la courbe de mesure est possible également. Deux courbes peuvent être soustraites les unes des autres. Les fichiers de données peuvent être stockés et chargés. Ce sont des fichiers standards ASCII et ils peuvent facilement être importés dans d'autres programmes (Excel ou Matlab par exemple).

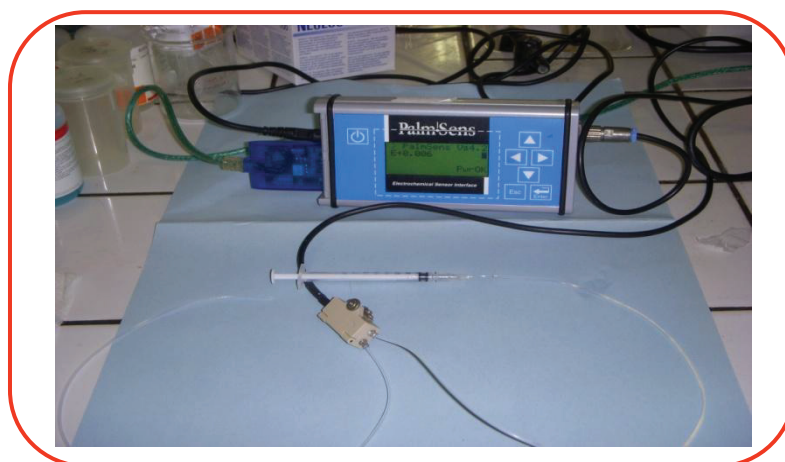


Figure II.12: Microcellule électrochimique connectée au potentiostat PalmSens.

III.1.6. Protocole de mesures

Avant chaque expérimentation, l'électrode BDD est nettoyée et activée par 10 mL de la solution Piranha (un mélange de H_2SO_4 (95-97%) / H_2O_2 (30%) [$\text{V/V} = 7:3$]) pour une durée de 5 minutes. L'électrode BDD est ensuite rincée avec de l'eau distillée, séchée par l'azote et activée par voltammétrie cyclique, dans du HNO_3 à 0,1 M.

Les mesures semi-quantitatives sur les métaux lourds sont effectuées par DPASV. Pour chaque test, nous optimisons les paramètres suivants: le potentiel de départ est de -2 V, celui d'arrivée est de $+0,5$ V et celui de dépôt est de -2 V. Les temps de conduction, de dépôt et d'équilibre sont tous égaux à 5 s. La vitesse de balayage est de 50 mV/s. Les conditions de mesures standards sont effectuées dans une solution tampon de citrate de potassium à 0,1 M à pH de 2.

Dans un premier temps, l'électrode BDD est immergée dans les solutions des métaux lourds (zinc, cadmium, cuivre, nickel, plomb et mercure) complexés à des concentrations bien précises pour constituer ce qu'on appelle une base d'apprentissage. Cette base sera considérée comme un référentiel pour toutes les prochaines analyses et permettra l'identification des métaux dans des eaux synthétiques et réelles.

III.2. Langue électronique à base d'électrodes métalliques et non métalliques

La deuxième langue électronique que nous avons utilisée est basée sur quatre capteurs voltamétriques: quatre électrodes de travail (trois électrodes métalliques et une non métallique) en plus d'une électrode auxiliaire et une électrode de référence. Comme dans le cas précédent, ce dispositif est constitué de trois parties essentielles: la matrice de capteurs voltamétriques, la cellule de mesure et le système d'acquisition et traitement des données (Figure II.13).



Figure II.13: Dispositif expérimental de la langue électronique voltamétrique.

III.2.1. Matrice de capteurs voltammétriques

La matrice des capteurs voltammétriques comporte quatre électrodes de travail, une électrode auxiliaire et une électrode de référence. Les électrodes de travail servent à examiner les différents processus électrochimiques à explorer. L'électrode auxiliaire ou contre-électrode permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique. L'électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, permettant ainsi de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner. De plus, les solutions à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible [36]. Dans cette optique, le choix des électrodes de la matrice de capteurs du dispositif de la langue électronique a porté sur: l'or, le platine, le carbone vitreux et l'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

Pour l'électrode auxiliaire (contre-électrode), c'est une électrode de platine de surface active de l'ordre de $0,45 \text{ cm}^2$ qui a été utilisée. La surface est plus grande que celle de l'électrode de travail pour négliger son impédance et pour que la contre-réaction puisse se dérouler sans perturber le système. Elle est chimiquement inerte.

L'électrode de référence idéale possède un potentiel constant même si elle est parcourue par de faibles courants. Ce potentiel est connu avec exactitude et il est absolument indépendant de la composition de la solution dans laquelle l'électrode plonge. Deux électrodes de référence sont universellement utilisées: l'électrode au calomel saturée et l'électrode Ag/AgCl. Le calomel est l'ancien terme désignant le chlorure de mercure (Hg_2Cl_2). Le prototype d'une électrode au calomel saturée commercialisée est schématisé dans la figure II.14. Elle est constituée d'un tube de verre de 5 à 15 cm de longueur et de 0,5 à 1 cm de diamètre. Le tube intérieur contient une pâte composée de mercure, de chlorure de mercure et de chlorure de potassium solide, en contact avec une solution saturée de chlorure de potassium par l'intermédiaire d'un petit orifice. Un fil de platine, plongé dans la pâte, assure le contact avec le circuit électrique externe. Quant au contact avec la solution à analyser, il s'effectue à travers d'un disque de verre fritté.

Le système électrochimique de l'électrode au calomel saturée est constitué de:



Le potentiel de cette électrode est: $E^\circ = 0,244\text{V}$ dans KCl saturé à 25°C , $E^\circ = 0,282\text{V}$ dans KCl à 1M et $E^\circ = 0,334\text{V}$ dans KCl 0,1M.

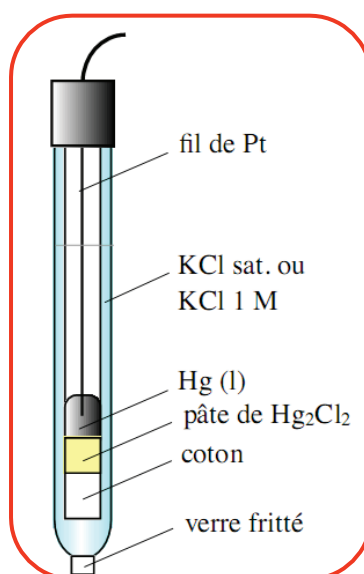


Figure II.14: Electrode au calomel saturée.

III.2.2. Cellule électrochimique de mesure

La cellule électrochimique de mesure et sa géométrie constituent des éléments essentiels dans la conception des systèmes de langue électronique. La cellule à trois électrodes que nous avons employée est la plus répandue dans les systèmes électrochimiques. Elle est conçue en verre et a une forme cylindrique. La géométrie de cette cellule permet une disposition bien déterminée des trois électrodes. En effet, il est important de maintenir aussi proche que possible l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, afin d'assurer une densité de courant homogène à l'électrode de travail et de minimiser ainsi le phénomène de la chute ohmique [37]. La cellule est surmontée d'un couvercle pour fixer l'ensemble de ces électrodes.

III.2.3. Système d'acquisition des données

Les expériences ont été conduites à partir du banc de mesure Autolab PGSTAT30 potentiostat (Eco-Chimie, Utrecht, Hollande). Cet appareil peut être commandé par deux logiciels: *General Purpose Electrochemical System (GPES)* et *Frequency Response Analyser (FRA)*. Typiquement, il se compose d'un générateur de signal numérique (DSG), une unité de conditionnement du signal (SCU), et un convertisseur CAN rapide avec deux canaux. Le DSG contient une grande mémoire numérique, chargée avec la représentation numérique du signal appliqué, et a une résolution 16-bit CNA. Un multiplicateur numérique/analogique commande l'amplitude du signal désiré. Cette architecture garantit la génération d'un signal précis. Les tensions et les courants, générés à partir du potentiostat, sont filtrés et amplifiés par la SCU et enregistrés au moyen du CAN. Les signaux acquis sont stockés dans la mémoire de la carte numérique CAN. Cette mémoire permet le calcul de la moyenne dans le domaine temporel jusqu'à 4096 cycles de mesure répétitifs. Cette fonction offre

une grande précision et une reproductibilité. Un cycle peut être constitué de 4096 points de mesure et peut être constitué de 4096 cycles répétitifs. Ainsi, le *GPES* pilote la génération des potentiels fixes, des rampes de potentiel et il assure l'acquisition des données.

III.2.4. Protocole de mesures

Les électrodes de la langue électronique doivent être nettement propres avant tout usage. Le nettoyage des électrodes est une des étapes régulièrement répétées au long de la caractérisation des huiles d'olives vierges. D'ailleurs, plusieurs traitements chimiques peuvent accomplir cette tâche [38-41] en fonction des manipulations antérieures effectuées ou celles à venir.

La procédure du traitement chimique de la surface utilisée dans notre travail joue un double rôle dont le premier consiste à dégraisser et nettoyer la surface de l'électrode et le second sert à son activation. La première étape correspond au polissage de la surface des électrodes avec de la poudre d'alumine (Al_2O_3) ayant différentes tailles de grains allant de 1 à 0,05 μm . Puis, Les électrodes sont immergées dans une solution piranha (un mélange de H_2SO_4 (95-97%) / H_2O_2 (30%) [V:V = 7:3]) pour une durée de 2 minutes. Cette procédure est communément appelée "attaque piranha". Elle est destinée à enlever les impuretés et les composés organiques en surface. Les électrodes sont ensuite rincées avec de l'eau distillée et séchées sous un flux d'azote. L'activation des électrodes est effectuée, par voltammétrie cyclique dans du ferrocyanure de potassium 0,1 M.

Plusieurs paramètres ont été ajustés durant les expériences de caractérisation des huiles d'olives par voltammétrie cyclique: la fenêtre du potentiel (-700 à 1700 mV), la vitesse du balayage (100 mV/s), le choix du chélateur des ions ainsi que sa concentration (20 mg de tétra-butyl-ammonium-tétra-fluoro-borate dans 10 mL de dichlorométhane).

III.3. Langue électronique potentiométrique

III.3.1. Banc de caractérisation des capteurs potentiométriques

La langue électronique potentiométrique a été exploitée pour caractériser les jus de fruits tunisiens et les eaux minérales marocaines. Elle est constituée de trois compartiments: une matrice de capteurs potentiométriques, une cellule de mesure et un système d'acquisition et de traitement des données. Le dispositif expérimental, utilisé dans cette expérimentation, a été réalisé au Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés de l'Université de Monastir (Figure II.15). Ce système, basé sur le principe de la potentiométrie utilisera, bien entendu à la différence de la langue électronique voltammétrique, une matrice d'électrodes de travail et une électrode de référence.

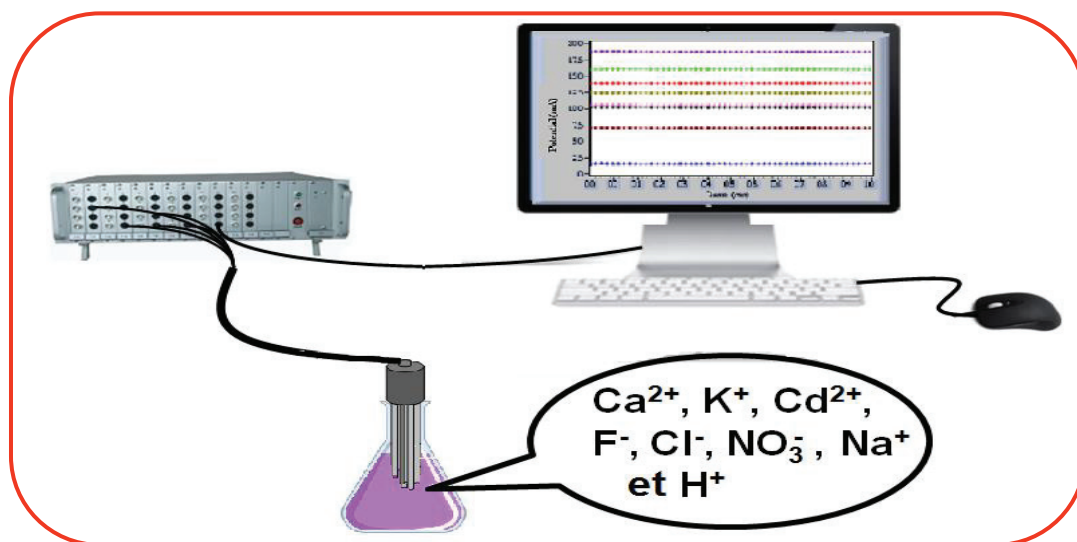


Figure II.15: Dispositif expérimental de la langue électronique potentiométrique.

III.3.2. Electrodes de travail

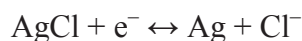
Sept Electrodes Sélectives aux Ions (*Ion Selective Electrodes*, ISE) ont été rassemblées pour former la matrice de capteurs potentiométriques (Tableau II.3) [42]. Quatre de ces électrodes (Potassium, Sodium Cadmium et Nitrate) ont une membrane Polymère en Chlorure de Polyvinyle (PVC) alors que les trois autres (Chlorure, Fluorure et Cadmium) ont une membrane cristalline. Ces électrodes ont été fournies par la société Nico 2000 Ltd (Londres, Royaume Uni), l'électrode à fluorure a été fournie par Metrohm, France. Bien que leurs noms indiquent qu'elles sont sélectives, souvent elles ne le sont pas. En effet, elles sont basées sur des ionophores conçus pour complexer et interagir avec l'analyte dans une cavité moléculaire [43]. Par conséquent, tous sont sensibles à d'autres ions ce qui permet de générer une empreinte digitale du produit à analyser.

Tableau II.3: Caractéristiques des capteurs potentiométriques.

Electrode	Membrane	Gamme de concentration (Mol/L)
Potassium (ELIT 8031)	PVC	$10^{-5} - 1$
Calcium (ELIT 8041)	PVC	$5 \times 10^{-7} - 1$
Sodium (ELIT 8230)	PVC	$2 \times 10^{-6} - 9 \times 10^{-1}$
Chlore (Metrohm Model 588)	Crystal	$5 \times 10^{-5} - 1$
Fluor (ELIT 8221)	Crystal	$10^{-6} - 1$
Cadmium (ELIT 8241)	Crystal	$9 \times 10^{-7} - 10^{-1}$
Nitrate (ELIT 8071)	PVC	$5 \times 10^{-6} - 1$

III.3.3. Electrode de référence

L'électrode de référence a comme rôle de fournir une tension constante et indépendante de la composition de la solution à mesurer. Notre choix a porté sur l'électrode de référence de type Ag/AgCl qui est constituée par un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plongeant dans une solution d'ions chlorures. Le système électrochimique réversible correspondant est le suivant:



Le potentiel de cette électrode est de 199 mV à 25 °C, par rapport à une électrode normale à hydrogène, lorsque le fil d'argent chloruré est plongé dans une solution de chlorure de potassium saturé. Son prototype est schématisé dans la figure II.16.

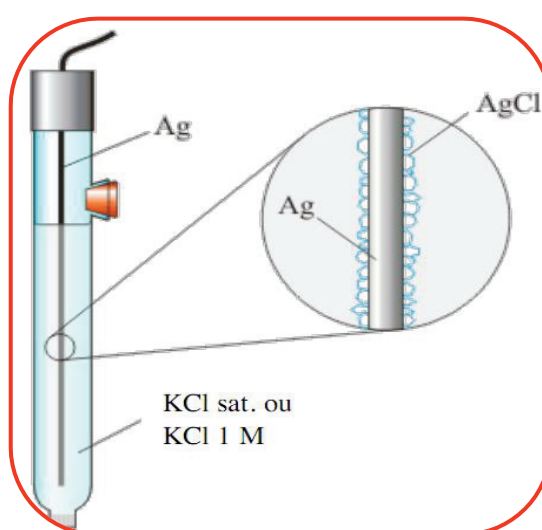


Figure II.16: Electrode de référence Ag/AgCl.

III.3.4. Cellule de mesure

Dans le cas d'une langue électronique potentiométrique, la cellule de mesure n'est qu'un simple porte-échantillon permettant d'y introduire toutes les électrodes. Dans notre cas, nous avons utilisé une cellule normale en verre, posée dans un bain marie à 25°C. La cellule est surmontée d'un couvercle en téflon®, pour fixer l'ensemble de ces électrodes.

III.3.5. Système d'acquisition des données

Un analyseur d'ions de type ELIT 9808 (huit canaux), fourni par la société Nico 2000 Ltd (Londres, Royaume Uni) est piloté par un ordinateur pour assurer l'acquisition des données. Il est doté d'un CAN qui peut convertir les tensions analogiques des huit canaux disponibles sur l'analyseur d'ions avec une grande résolution (Il permet l'enregistrement de cent mille points pour une seule mesure en continu).

Le logiciel associé, *ELIT Software*, présente une interface facile à manier par l'utilisateur, un contrôle continu et simultané de l'ensemble des capteurs. Il offre aussi un espace statistique permettant de calculer la moyenne mobile afin de réduire le bruit du signal.

III.3.6. Protocole de mesures

Une fois les électrodes raccordées à l'analyseur d'ions, il faut être vigilant quant à la désignation des électrodes dans l'interface du logiciel.

La première étape consiste à nettoyer les électrodes de travail et de référence. Toutes les électrodes sont rincées avec de l'eau distillée puis séchées.

La deuxième étape consiste à étalonner les sept électrodes spécifiques aux ions avec des solutions tampons standards à des concentrations précises. Pour obtenir des résultats reproductibles, il est recommandé de laisser les électrodes immergées dans la solution deux minutes aussi bien pour les tampons que pour les échantillons à caractériser. Une grande durée d'immersion d'électrodes conduit à une mesure stable et précise. Nous avons laissé les électrodes immergées durant deux cent secondes et nous avons choisi un intervalle d'échantillonnage de deux secondes. Les données enregistrées sont en mV et peuvent être converties en mol/L. Après la procédure d'étalonnage, les échantillons qui seront traités, doivent être préalablement répartis dans des flacons numérotés et maintenus à une température de 25 °C. Chaque fois qu'un nouvel échantillon est caractérisé, alors un nouveau nettoyage doit être effectué.

IV. Dispositif de la langue électronique hybride

IV.1. Définition du dispositif de mesure

Dans l'objectif d'augmenter la sélectivité croisée de la langue électronique, un dispositif expérimental combinant deux familles de capteurs différentes a été conçu et réalisé par le groupe "Sensors and Biosensors" de l'Université Autonome de Barcelone. Ce système hybride englobe deux matrices de capteurs: 15 capteurs potentiométriques et 6 capteurs voltammétriques.

IV.1.1. Matrice de capteurs potentiométriques

Les capteurs utilisés dans cette matrice sont des « électrodes spécifiques aux ions à membrane solide de type Polymère en Chlorure de Polyvinyle (PVC). Chaque électrode contient un contact ohmique interne fabriqué à partir d'un composé conducteur. La figure II.17 représente schématiquement la procédure d'élaboration d'un capteur. En effet, c'est une des configurations classiques développées par le même laboratoire [44,45].

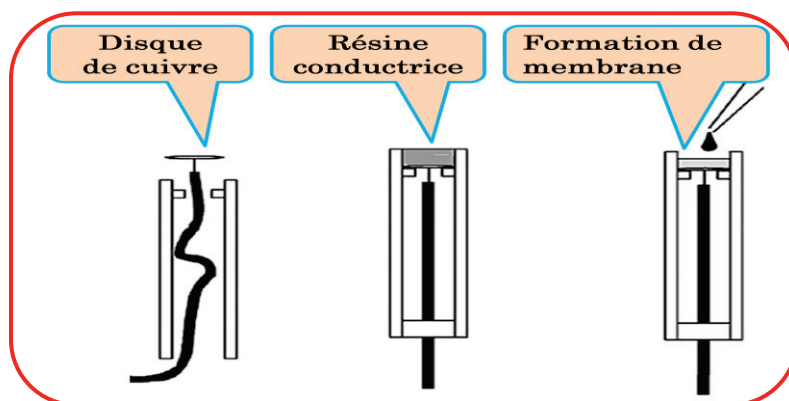


Figure II.17: Procédure de fabrication d'un capteur potentiométrique.

Ayant une forme cylindrique (diamètre 8 mm, en plastique), le capteur a été formé d'un mélange homogène d'Araldite (35,7%), un durcisseur HR (14,3%), et 50% de poudre de graphite. Il est ensuite placé dans un four à 50 ° C pour une durée de 6 heures. Puis, une cavité de profondeur 0,5 mm est formée sur la partie supérieure du corps ainsi construit. Enfin, cette cavité est remplie d'une membrane PVC et est laissée sécher.

Tableau II.4: Capteurs potentiométriques de la langue électronique hybride.

Capteur	PVC (%)	Plasticité (%)	Ionophore (%)	Référence
Na ⁺	22	NPOE (70)	CMDMM (6)*	[46]
K ⁺	30	DOS (66)	Valinomycin (3)*	[46]
NH ₄ ⁺	33	BPA (66)	Nonactin (1)	[46]
Ca ²⁺ I	32,9	o-NPOE (66)	Tetronasin (1)*	[47]
Ca ²⁺ II	33,3	o-NPOE (65,2)	ETH1001 (1)*	[47]
Ca ²⁺ III	30	DOPP (65)	BBTP (5)	[47]
Mg ²⁺	32,7	o-NPOE(65,6)	ETH4030(1)*	[47]
Ba ²⁺	27	DBS (70)	Monensin (3)	[47]
H ⁺	32,8	DOS (65,6)	tri-N-dodecylamine (1)	[48]
Cations Génériques I	29	DOS (67)	Dibenzo-18-crown-6 (4)	[48]
Cations Génériques II	27	DBS (70)	Lasalocide (3)	[48]
NO ₃ ⁻	30	DBP (67)	TOAN (3)	[49]
Cl ⁻	28,3	o-NPOE (70)	TDMAC (0,3)	[49]
SO ₄ ²⁻	33	o-NPOE(66)	1,3[bis(3-phenylthioeidomethyl)]benzene(1)	[49]
Anions Génériques	29	DBP(65)	Tetraoctylammonium bromide(4)	[49]

* La formulation contient le potassium tétra-kis(4-chlorophényl)-borate comme un additif.

Comme il est indiqué dans la figure II.17, les membranes sont constituées d'un mélange dilué avec du tétrahydrofurane (THF) (1 mL pour 20 mg PVC). Le tableau II.4 récapitule les différents

constituants des membranes (donné en pourcentage de PVC, de plastifiant et de l'ionophore) pour les 15 capteurs fabriqués. L'électrode de référence utilisée est Ag/AgCl (Orion 90-02-00).

IV.1.2. Matrice de capteurs voltammétriques

La matrice de capteurs voltammétriques comporte 6 époxys de graphite préparés à l'aide des différents modifiants judicieusement choisis au laboratoire «*Sensors and Biosensors Group*», [50]. La figure II. 18 illustre le procédé de fabrication des capteurs voltammétriques.

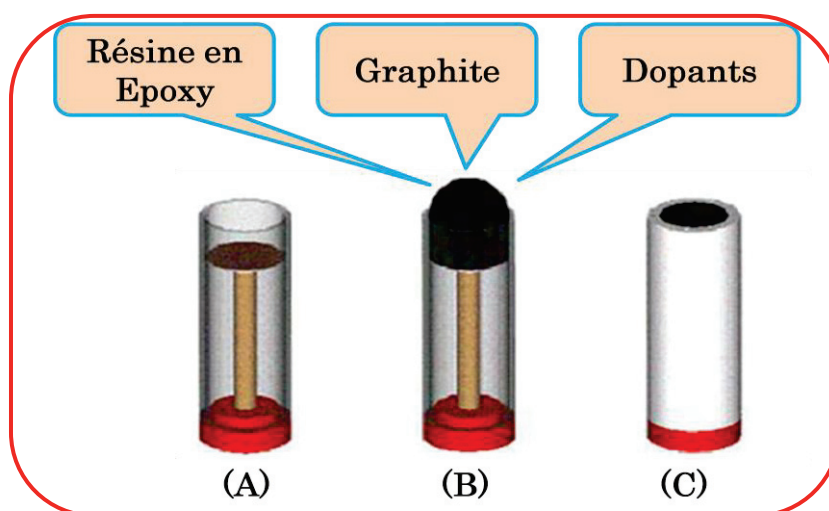


Figure II.18: Capteurs voltammétriques à base d'époxy de graphite. (A) Corps d'électrode avec un contact électrique, (B) Préparation du transducteur, (C) Forme finale du capteur.

Quatre d'entre eux ont été modifiés par l'ajout de constituants sous forme de nanoparticules de cuivre, de platine, de polymère conducteur en poudre comme le polypyrrole et la phtalocyanine. Un est sans ajout et le sixième élément de la matrice est un biocapteur glucose oxydase (GEC) (Sigma-Aldrich, St. Louis, Etats-Unis) (Tableau II.5).

Tableau II.5: Capteurs voltammétriques de la langue électronique hybride.

Capteur	Dopant	Référence
GEC	Graphite-Epoxy	[50]
Ph	Phthalocyanine	
Pt	Nanoparticules de Platine	
Cu	Nanoparticules de Cuivre	
Ppy	Polypyrrole	
GOX	biocapteur d'Oxydase Glucose	

Les composés de l'époxy de graphite standard ont été fabriqués à partir d'une poudre de graphite (BDH Laboratory Supplies, Royaume Uni) de 50 μm de taille, d'une résine de type Epotek

H77 et d'un durcisseur (Epoxy Technology, Etats-Unis). La surface des électrodes ainsi fabriquées en contact avec les échantillons est de 28 mm². Une électrode de platine commercialisée (Modèle 52-67, Crison Instruments) est utilisée comme une électrode auxiliaire alors que Ag/AgCl (Thermo Orion 900200) a servi comme électrode de référence.

IV.2. Système d'acquisition des données

Pour cette application, deux systèmes de pilotage et d'acquisition des données, relatifs aux deux principes de mesure réalisés, ont été utilisés. Les mesures potentiométriques ont été effectuées par l'intermédiaire d'un système d'acquisition des données développé au laboratoire «*Sensors and Biosensors Group*». Ce système a 16 canaux d'entrées implémentés à travers des amplificateurs opérationnels (TL071, Texas Instruments) qui adaptent les impédances de chaque capteur et assurent ainsi une protection du signal vis-à-vis des parasites et du bruit de fond. Les signaux de sorties des amplificateurs qui sont filtrés par un circuit passe-bas sont ensuite numérisés par un CAN intégré dans une carte d'acquisition (Advantech PC-Lab 813, Taiwan) enfichée dans un « slot » de l'ordinateur. La lecture des données converties est assurée par un programme développé sous le logiciel QuickBASIC 4.5 (Microsoft). Quant aux mesures en voltammétrie cyclique, un potentiostat Autolab/PGSTAT20 (Ecochemie, Hollande) à 6 canaux a été utilisé. Ce potentiostat a les mêmes caractéristiques de celui décrit au paragraphe (III.2.3). Le pilotage et l'acquisition des données sont gérés par le logiciel *General Purpose Electrochemical System (GPES)*.

IV.3. Protocole de mesures

Chaque bouteille de bière est ouverte juste avant de commencer les mesures pour éviter toute oxydation possible ainsi que les pertes de CO₂. Les bières ont été diluées avec de l'eau distillée en utilisant la proportion suivante: V(Bière)/V(Eau distillée) 30:70. Ainsi, nous avons minimisé l'apparition des bulbes sur la surface des capteurs.

Avant d'entamer les mesures par potentiométrie, les 15 capteurs potentiométriques ont été calibrés avec des solutions étalons de concentrations allant de 10⁻⁴ mol/L jusqu'à 1 mol/L d'une manière séquentielle. Les potentiels ont été pris une fois que la réponse des capteurs est stabilisée, à savoir, 30 secondes après l'addition de chaque solution. Par contre, la lecture des données est faite à partir de la cinquième minute de l'immersion des capteurs dans les solutions de bières. Pour les six capteurs voltamétriques, aucune régénération de la surface des électrodes n'est effectuée. Nous nous sommes contentés d'un simple nettoyage électrochimique, en appliquant une tension de 1,4 V pendant 40 secondes, dans une cellule de mesure contenant 50 mL d'eau distillée [52]. Ce nettoyage nous a permis d'empêcher l'accumulation des impuretés sur les surfaces d'électrodes de travail, et par conséquent, la mise en œuvre des mesures fiables et reproductibles. Les paramètres de la

voltammétrie cyclique que nous avons choisis sont: la fenêtre du potentiel de -1 à 1,2 V et la vitesse du balayage de 100 mV/s.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation des produits de l'agroalimentaire. En effet, le dispositif du nez électronique utilisé est formé d'une matrice de cinq capteurs TGS en plus d'un capteur de température et un autre d'humidité. Le système inclut un ordinateur pour l'enregistrement des données de mesures qui sont transmises via une interface série par un microcontrôleur.

Dans la deuxième partie, nous avons décrit l'architecture et la fabrication des électrodes de Diamant dopé au Bore en présentant notamment le procédé technologique établi (micro-usinage par laser femoseconde) et la méthode électrochimique choisie (DPASV). Ensuite, nous avons décrit une langue électronique voltammétrique, constituée à partir de 4 électrodes de travail (or, platine, carbone vitreux et ITO), une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de référence (électrode au calomel saturée). Un protocole expérimental spécifique a été dédié à ce dispositif et ce pour minimiser l'influence des paramètres qui peuvent fausser les mesures. Nous avons aussi utilisé une langue électronique potentiométrique à base de sept électrodes spécifiques aux ions (Potassium, Calcium, Sodium, Chlore, Fluor, Cadmium, et Nitrate) et une électrode de référence (Ag/AgCl).

La dernière partie de ce chapitre était consacrée à la combinaison de deux familles de capteurs en vue de constituer une langue électronique hybride. La matrice de capteurs potentiométriques contient 15 capteurs fabriqués à partir de différents pourcentages de PVC, de plastifiant et de l'ionophore. La matrice de capteurs voltammétriques comporte 6 époxys de graphite préparés à l'aide de différents modifiants: le cuivre, le platine, le polypyrrole, la phtalocyanine et la glucose oxydase comme un biocapteur. Parallèlement à la présentation de chaque dispositif, nous avons spécifié le protocole opératoire convenable à chaque système étudié.

Après cette phase d'élaboration de ces outils d'analyses, nous devons coupler ces outils à des méthodes d'une intelligence artificielle (méthodes de reconnaissance de formes et fusion des données) pour la discrimination et l'identification d'un certain nombre de produits analysés au cours de cette thèse. Une description des principales techniques utilisées fera l'objet du prochain chapitre.

Bibliographie

- [1] P. Corcoran and H.V. Shurmer, *Sens. Actuators A*, 41–42 (1994) pp. 192–197.
- [2] P. Mielle and F. Marquis, *Sens. Actuators B*, 58 (1999) pp. 526–53.
- [3] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J.E. Sueiras and X. Correig, *Sens. Actuators B*, 41 (1997) pp.13–21.
- [4] H.V. Shurmer and J.W. Gardner, *Sens. Actuators B*, 8 (1992) pp. 1–11.
- [5] Hurwitz and Lamy. *Propriétés électriques des interfaces chargées*. Ed. Masson. 1978.
- [6] Z. Zhong, S. Yin, C. Liu, Y. Zhong, W. Zhang, D. Shi and C. Wang, *Applied Surface Science*, 207 (2003) pp. 183–189.
- [7] T. Nakamoto, S. Ustumi, N. Yamashita, T. Moriizumi, *Sens. Actuators B*, 20 (1994) pp. 131–137.
- [8] V.V. Malyshev and A. V. Pislyakov, *Sens. Actuators B*, 47 (1998) pp. 181–188.
- [9] Y. Ito, *Sens. Actuators B*, 64 (2000) pp. 152–155.
- [10] A. Amari, N. El Bari and B. Bouchikhi, *Sensors & Transducers Journal*, 102 (2009) pp. 33–44.
- [11] P. Strobel, *Thèse d'Université, Université de Metz*, 2006.
- [12] H.E. Endres, H.D. Jander and W. Göttler, *Sens. Actuators B*, 8 (1995) pp. 163–172.
- [13] H. Sundgren, F. Winqvist, I. Lukkar, I. Lundström, *Meas. Sci. Technol.*, 2 (1991) pp. 464–469
- [14] H. T. Nagle, R. Gutierrez-Osuna, B. G. Kermani and S. S. Schiffman, Chapter 17, *Environmental Monitoring*, pp. 419–444, 2002.
- [15] C. Delpha, M. Siadat and M. Lumbreras, *Sens. Actuators B*, 69 (2000) pp. 243–247.
- [16] J.W. Gardner and P.N. Bartlett, *Electronic Noses: principles and applications*, Chapter 8, Oxford University Press, Oxford, UK, 1999.
- [17] A. Amari, *Thèse de doctorat, Université Moulay Ismaïl (Meknès)*, 2009.
- [18] F. Cottet, *LabVIEW : programmation et applications*, Dunod. 2001.
- [19] Y. G. Martin et al., *Analytical Chimica Acta*, 449 (2001) pp. 69–80.
- [20] A.Y. Sakharova, Y.V. Pleskov, L.L. Bouilov and B.V. Spitsyn and M.D. Krotova, *J. Electroanal. Chem.*, 228 (1987) pp. 19–27.
- [21] H. Naruki, K. Okano, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida, Y. Hirose, T. Nakamura, *Japanese Journal of Applied Physics*, 28 (1989) pp. 1066–1071.
- [22] Y. Einaga, A. Fujishima, T.N. Rao and D.A. Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Chap. 25, pp. 556–574. 2005.
- [23] J. Rubio-Retama, J. Hernando, B. Lopez-Ruiz, A. Hartl, D. Steinmuller, M. Stutzmann, E. Lopez-Cabarcos and J.A. Garrido, *Langmuir*, 22 (2006) pp. 5837–5842.
- [24] B. Rezek, C.E. Nebel, D. Shin, H. Uetsuka and N. Yang, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 40 (2007) pp. 6443–6466.
- [25] E. Vieil, E. Fortin, P. Mailley, S. Szunerits, T. Livache, *Anal. Chem.*, 79 (2007) pp. 3741–3746.
- [26] N.A. Ndao, C. Levy-Clement, A. Katty, M. Bernar, A. Deneuville, C. Comninellis and A. Fujishima, *Diamond and Related Materials*, 12 (2003) pp. 606–612.
- [27] E. Brillas, B. Boye, B. Marselli, P.A. Michaud, C. Comninellis, G. Farnia and G. Sandona, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) pp. 2872–2880.
- [28] P.A. Michaud, J. Iniesta, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz and C. Comninellis, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) pp. 3573–3578.
- [29] Q.Y. Chen, J.S. Xu and G.M. Swain, *Analytical Chemistry*, 70 (1998) pp. 3146–3154.
- [30] A.B. Anderson, G.M. Swain and J.C. Angus, *MRS Bulletin*, 23 (1998) pp. 56–60.
- [31] M.F. Rose and R. Ramesham, *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) pp. 17–27.

- [32] A.Sbartai, P. Namour, A. Errachid, J. Kreji, R. Šejnohová, L. Renaud, M. L. Hamlaoui, A-S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, H. Soder, E. Audouard, J. Granier and N. Jaffrezic-renault, *Anal. Chem.*, 84 (2012) pp. 4805–4811.
- [33] N. Yasumaru, K. Miyazaki and J. Kiuchi, *Appl. Phys. A*, 76 (2002) pp. 983–985.
- [34] N. Jaffrezic-Renault, A. Sbartai, A. Errachid, L. Renaud, P. Namour, A.-S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, H. Soder, E. Audouard and J. Granier, French patent, No 1250807, 2012.
- [35] A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 38 (1942) pp. 27.
- [36] P.T. Kissinger and W.R. Heinemann, «Laboratory techniques in electroanalytical Chemistry», Marcel Dekker, New York, 1984.
- [37] M. Cardosi, *European Chromatography and Analysis*, (1992), 9.
- [38] H. Tokuhisa and P. T. Hammond, *Adv. Funct. Mater.*, 13 (2003) pp. 831–839.
- [39] Feng, Y.; Peng, J.; Han, Z.; Ma, H. J. *Colloid Interf. Sci.*, 286 (2005) pp. 589–595.
- [40] L. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, 15 (2003) pp. 2873–2878.
- [41] X. Wang, K. Naka, H. Itoh, T. Uemura, Y. Chujo, *Macromolecules*, 36 (2003) pp. 533–535.
- [42] K. Sghaier, H. Barhoumi, A. Maaref, M. Siadat, N. Jaffrezic-Renault, *Journal of Water Resource and Protection*, 3 (2011) pp. 531–539.
- [43] J. Saurina, E. López-Aviles, A. Le Moal, S. Hernández-Cassou, *Analytica Chimica Acta*, 464 (2002) pp. 89–98.
- [44] A. Alegret and E. Martínez-Fábregas, *Biosensors*, 4 (1989) pp. 287–297.
- [45] S. Alegret and A. Florido, *Analyst*, 116 (1991) pp. 473–476.
- [46] M. Gutiérrez, V.M. Moo, S. Alegret, L. Leija, P.R. Hernández, R. Munoz and M. del Valle, *Microchimica Acta*, 163 (2008) pp. 81–88.
- [47] D. Calvo and M. del Valle, *Microchemical Journal*, 87 (2007) pp. 27–34.
- [48] A. Mimendia, J.M. Gutiérrez, L. Leija, P.R. Hernández, L. Favari, R. Munoz and M. del Valle, *Environmental Modelling & Software*, 25 (2010) pp. 1023–1030.
- [49] M. Cortina, A. Duran, S. Alegret and M. del Valle, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) pp. 1186–1194.
- [50] J.M. Gutiérrez, L. Moreno-Barón, M.I. Pividori, S. Alegret and M. del Valle, *Microchimica Acta*, 169 (2010) pp. 261–268.

CHAPITRE III

Méthodes d'Analyses Multivariées et Fusion des Données

I. Introduction

Au travers de tout ce qui a été vu au cours de la présentation des divers dispositifs expérimentaux utilisés dans nos travaux de thèse, la définition réelle des systèmes sensoriels artificiels restera incomplète si on n'évoque pas les outils mathématiques indispensables pour l'analyse et le traitement des données fournies par ces systèmes.

Dans ce sens, et après l'acquisition des données issues des matrices de capteurs des dispositifs du nez et de la langue électroniques, une quantité de volume important de données est mise en jeu. Tirer les enseignements utiles des systèmes multicapteurs pour une prise de décision exacte est le rôle primordial de l'Intelligence Artificielle. Incontestablement, les Méthodes d'Analyses Multivariées (Multivariate Analysis) et la Fusion des Données (Data Fusion) sont parmi les piliers de ce vaste domaine de recherche [1].

Ces dernières années, les méthodes d'analyses multivariées (appelées aussi, méthodes de reconnaissance de formes ou chimiométrie (chemometrics)) connaissent une expansion importante, en particulier dans les systèmes électroniques sensoriels. Ces méthodes vont assurer une double mission: l'apprentissage et l'identification. Elles sont accompagnées conjointement d'une évolution au niveau de la fusion des données où plusieurs familles de capteurs sont combinées afin d'avoir une meilleure caractérisation des produits de l'agroalimentaire.

La première partie de ce chapitre concernera le prétraitement des données. Nous y discuterons d'abord les points permettant le bon fonctionnement des algorithmes mathématiques, notamment la normalisation des données et la sélection des variables pertinentes. Ensuite, nous décrirons l'ensemble des méthodes supervisées et non supervisées d'analyses multivariées qui vont servir à tirer les conclusions nécessaires de la discrimination et/ou de l'identification des produits étudiés. Vue la diversité des méthodes proposées dans la présente étude, une description non exhaustive sera donnée.

Parallèlement, nous évoquerons la notion de la fusion des données pour la mise au point des systèmes hybrides. Nous définirons par ailleurs les trois approches largement décrites dans la littérature en l'occurrence de niveau d'abstraction bas, intermédiaire et haut.

II. Prétraitement de données

Le prétraitement de données est une étape primordiale qui précède l'analyse et le traitement de données par les méthodes de reconnaissance de formes. Elle peut inclure plusieurs étapes allant de l'extraction des paramètres pertinents jusqu'à la normalisation en passant, bien entendu, par l'organisation de la base de données.

II.1. Mise en forme de la base de données

Tout capteur est censé fournir une réponse qui évolue au cours du temps ou en fonction du potentiel qui lui est appliqué à la suite de la caractérisation d'un échantillon. Afin d'éviter une trop forte redondance de l'information qui nuirait à une bonne discrimination (dans le cas des monosources), l'extraction de paramètres pertinents sous formes de variables représentatives de la base de données est nécessaire, et permet par ailleurs de diminuer considérablement la masse importante de données à traiter. Ces variables représentatives doivent être communes à tous les capteurs quelles que soient les conditions expérimentales utilisées. Pour le nez électronique à base de capteurs à oxydes métalliques semiconducteurs, nous pouvons, certes, utiliser toute la réponse du capteur (conductance 'G' ou résistance 'R'). Or, un nombre élevé de paramètres peut être pénalisant en termes de temps de calcul. De plus, tous les paramètres calculés ne seront pas forcément pertinents vis-à-vis des modes étudiés. Des méthodes doivent donc être mises au point afin de ne conserver que les paramètres les plus représentatifs. La qualité de ces paramètres dépend essentiellement de la quantité d'information qu'ils détiennent. Généralement, trois classes de paramètres peuvent être distinguées: (a) les variables extrêmes, (b) les variables issues du domaine transitoire de réponse et (c) celles qui sont liées à la forme du signal [2]. Pour la langue électronique, lorsque l'on se trouve confrontés à un signal complexe de type, réponses des capteurs suite à la voltammétrie cyclique ou redissolution anodique, on peut exactement appliquer la même procédure d'extraction, à savoir, les courants extrêmes, les pentes d'oxydoréduction, les courants des points d'inflexions, etc. Ceci permet de disposer de paramètres variant, de manière significative, en fonction des différents états du système. Ou bien, on peut utiliser des méthodes adaptées telles que la transformée de Fourier (FFT) [3] ou encore la méthode des ondelettes discrètes DWT (Discret Wavelet Transform) [4]. Par conséquent, l'intervention d'un expert est souvent très utile pour aiguiller cette procédure.

A chaque observation effectuée à un instant donné (nommée aussi individu ou échantillon), un ensemble de paramètres lui sera associé (variables explicatives) comme illustré sur la figure III.1. Les N observations ($i=1, 2, \dots, N$) qui seront représentées par les p variables (X_1, X_2, \dots, X_p), recueillies sur le système artificiel, constituent une base de données.

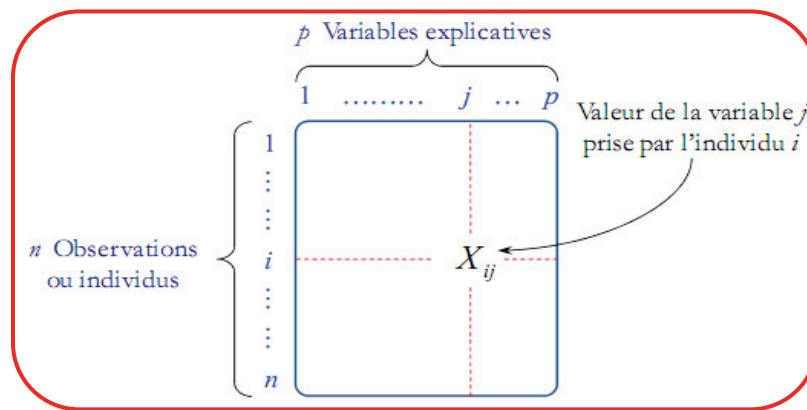


Figure III.1: Organisation d'une base de données.

A partir de cette base de données, nous pourrions appliquer différentes méthodes d'analyses multivariées en vue de la caractérisation des produits étudiés dans notre application. Cependant, une étape de normalisation de la base de données est souvent requise.

II.2. Normalisation

L'étape de normalisation des vecteurs est souvent requise afin d'éviter que des composantes influent plus que d'autres pour la classification. La méthode de normalisation utilisée peut influencer le résultat du classifieur [5]. Actuellement, il n'existe pas de lignes directrices générales favorisant une méthode par rapport à une autre. Le tableau III.1 présente les équations mathématiques conduites pour plusieurs méthodes standards de normalisation des données [6]. En effet:

- ✚ L'échelle relative₁ donne une compression globale des variables avec une valeur maximale de 1.
- ✚ L'échelle relative₂ compresse les valeurs de chaque variable avec une valeur maximale de 1.
- ✚ L'échelle relative₃ compresse les valeurs de chaque variable avec une valeur référence.
- ✚ L'échelle relative₄ compresse les valeurs de chaque variable avec la distance euclidienne.
- ✚ Moyenne centrée définit la moyenne des données à l'origine.
- ✚ La moyenne de signal est calculée à partir de la moyenne de plusieurs essais pour lisser le bruit présent dans le signal.
- ✚ La normalisation centrée réduite fixe la moyenne à l'origine et l'écart type des données à 1. Elle est souvent utilisée lorsque les variables ont des unités de mesure différentes.

L'approche que nous avons adoptée consiste à fédérer les multiples sources d'informations avec un souci d'homogénéisation, afin de prendre en compte les diversités des données générées par l'ensemble des capteurs, et afin d'aboutir à un modèle cohérent de représentation capable d'unifier les différents contenus. Pour cela, nous avons opté pour la normalisation centrée réduite. Ce choix est dicté dans le but d'extraire des variables de natures différentes, que ce soit pour le nez ou la langue électroniques ou la combinaison des deux systèmes. Différentes unités de mesures vont être mises en jeu, et l'élimination de cette influence est possible par centrage et réduction des données.

Tableau III.1: Méthodes de normalisation

Méthode de normalisation	Equation
Echelle relative ₁	$X'_{ij} = \frac{X_{ij}}{\max(X)}$
Echelle relative ₂	$X'_{ij} = \frac{X_{ij}}{\max(X_{ij})}$
Echelle relative ₃	$X'_{ij} = \frac{X_{ij}}{\max(X_r)}, X_r \text{ est le vecteur référence}$
Echelle relative ₄	$X'_{ij} = \frac{X_{ij}}{\ X_i\ }$
Moyenne centrée	$X'_{ij} = X_{ij} - X_j$
Moyenne du signal	$X'_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_{ij}^k$
Centrée réduite	$X'_{ij} = \frac{X_{ij} - X_j}{\sigma_{X_{ij}}}$

II.3. Problème de dimensionnalité

La notion du problème de dimensionnalité a été introduite par Bellman [7] à la suite de ses travaux de recherche sur les processus de contrôle adaptatif. Ce problème est lié au nombre de points de données (observations et individus) nécessaires pour mener à bien une analyse de données. Il est tout à fait normal que nous rencontrerions ce genre de problème lorsque nous abordons la fusion des données pour laquelle de nombreux paramètres peuvent être fortement corrélés. En effet, avec le système de fusion, il est possible de fusionner un large éventail de capteurs ou de variables extraites de chaque famille de capteurs, mais en augmentant la taille de la matrice, nous introduirons une redondance qui va entraver les performances des méthodes de reconnaissance de formes, c'est le problème de dimensionnalité. En d'autres termes, l'augmentation de la taille de la base de données, sous entendu le nombre de variables, peut ne pas être efficace si les paramètres choisis sont redondants ou ne contribuent pas à améliorer le processus de discrimination.

D'après [8], tous les classifieurs souffrent de ce problème. Le seul moyen pratique pour corriger ce problème est d'appliquer les connaissances a priori sur les données [9], ou de choisir soigneusement un nombre minimum de variables pour modéliser correctement le problème.

III. Sélection des variables

III.1. Utilité de la sélection de variables

Pour remédier au problème de dimensionnalité exposé au paragraphe précédent, la sélection de paramètres en vue d'optimiser la performance du système, en particulier celui de la fusion, est

toujours souhaitée. Dans la plupart des cas, le bon choix de la matrice de capteurs peut engendrer une meilleure caractérisation au lieu d'intégrer plusieurs capteurs à caractère inutiles ou redondants [10]. Par ailleurs, le processus d'optimisation consiste à utiliser un taux d'identification satisfaisant tout en minimisant le nombre de variables initialement extraites [11]. Réduire le nombre de paramètres afin de maximiser le rendement est possible, mais à un certain coût. Les paramètres doivent être choisis avec soin, comme il est indiqué dans le graphique des performances de configuration élaboré par Boilot et al. [12] (Figure III.2). En effet, une configuration inappropriée ou un mauvais choix des paramètres peuvent conduire à une défaillance du système électronique.

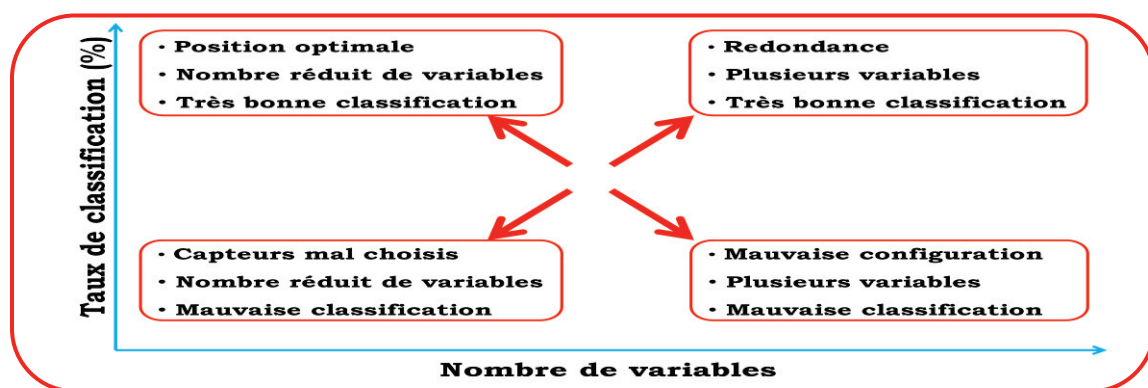


Figure III.2: Performance de configuration pour la sélection des variables [12].

Ainsi, la sélection de variables permettra de diminuer le temps de classification pour toute nouvelle observation et d'éviter la dégradation des performances de la règle de décision. Les paramètres sélectionnés vont jouer un rôle important dans la phase d'apprentissage. En effet, ceux-ci devront caractériser au mieux les différents modes de fonctionnement. En d'autres termes, les paramètres jugés comme étant les plus pertinents seront ceux qui permettront de distinguer les classes dans l'espace de représentation. La réduction de ce dernier peut être réalisée soit par la sélection de variables disponibles initialement [13] soit par des techniques vouées à ce procédé [14].

III.2. Techniques de sélection de variables

La littérature présente une panoplie de techniques de sélection de variables. Dans cette section, nous allons nous contenter des méthodes que nous avons utilisées au cours de nos travaux de recherche, en particulier, celles utilisées lors de la fusion des données issues des matrices de capteurs de nez et de langues électroniques (voir chapitre V).

III.2.1. Procédure de sélection pas-à-pas (Stepwise)

La sélection de variables par "pas à pas" est une combinaison de deux processus de sélection de variables: ascendant et descendant [15]. L'algorithme de sélection ascendante [16] démarre avec un modèle sans aucune variable. Parmi toutes les variables explicatives potentielles, celle ayant le

coefficient de corrélation le plus élevé (en valeur absolue) avec la variable dépendante est introduite dans le modèle. Autrement dit, la première variable sélectionnée dans le modèle est celle qui présente la plus faible valeur du "fitness" pourvu que cette valeur soit inférieure à un seuil préalablement fixé. Les coefficients de corrélation partielle avec toutes les autres variables explicatives sont calculés et la variable la plus liée est sélectionnée. La sélection se termine au moment où aucune variable n'améliore significativement le modèle. Contrairement à ce modèle, la procédure descendante [17] élimine les variables les moins significatives du modèle global. Suivant un seuil fixé, elle ne conserve que celles qui, sont potentiellement associées à l'événement. Ainsi à chaque étape, les coefficients du modèle sont recalculés, idem pour les corrélations partielles. La procédure s'interrompt lorsque le modèle n'est constitué que de variables significatives.

Par conséquent, dans la sélection de variables par "pas à pas", on examine à la fois si une nouvelle variable doit être rajoutée et si une des variables déjà incluses doit être éliminée. Dans notre cas, nous avons choisi un seuil d'entrée $F_{in}=1,7$ pour que le modèle rajoute une variable et un seuil de sortie $F_{out}=0,6$ pour qu'il élimine une variable déjà incluse. Ces valeurs ont été choisies de façon à atteindre un très bon score d'identification [18].

III.2.2. Procédure de sélection par ANOVA

L'Analyse de Variance ou l'ANOVA est l'une des méthodes fondamentales de la statistique qui permet de savoir si une ou plusieurs variables dépendantes (appelées aussi variables à expliquer) sont en relation avec une ou plusieurs autres variables dites indépendantes ou facteurs (ou variables explicatives). Cette méthode consiste à comparer les moyennes des distributions engendrées par les niveaux ou les traitements de chaque facteur, afin d'inférer une relation entre ce facteur et la variable à expliquer, au lieu d'effectuer le "*test de Student*" qui incite parfois l'expérimentateur à conclure des différences alors qu'en réalité il n'y en a pas. Pour ce faire, on calcule le rapport F (ratio des moyens au carré) entre la variance inter-groupe et la variance intra-groupe [19]. Lorsque la valeur du rapport F est inférieure à un seuil critique établi en fonction de l'erreur α choisie par l'opérateur, ce dernier rejette l'hypothèse nulle (pas de différence entre les moyennes des groupes) et accepte l'hypothèse alternative (différence entre les moyennes des groupes). La sélection de variables par ANOVA exploite le principe de choix de l'hypothèse, de façon à admettre ou éliminer une variable selon un seuil prédéfini. Dans notre cas, nous avons opté pour un seuil tolérant de 10% de l'erreur [20].

IV. Méthodes d'analyses multivariées

Les méthodes d'analyses multivariées sont indispensables pour fermer la chaîne du système sensoriel électronique. Ces modèles servent à construire, par apprentissage, un historique basé sur

des observations du fonctionnement du système. Une fois cette mission accomplie, le système sera alors prêt à fonctionner pour reconnaître (identifier) des objets inconnus qui lui seront soumis.

Les méthodes d'analyses multivariées regroupent l'ensemble des méthodes permettant la classification et la régression. Il existe en fait deux grandes familles: des méthodes supervisées et non supervisées. La première catégorie nécessite que les observations soient étiquetées; on connaît *a priori* le mode de fonctionnement associé à chacune de ces observations. Quant à la deuxième catégorie, elle cherche à former des classes dans un ensemble d'observations non étiquetées pour lesquelles aucune connaissance n'est disponible sur leur appartenance aux différentes classes. Les systèmes électroniques sensoriels peuvent être affrontés à résoudre des problèmes à caractère linéaire et/ou non linéaire. Ceci dit, les méthodes de reconnaissance de formes sont réparties de façon à répondre à ces deux modes de linéarités (Figure III.3).

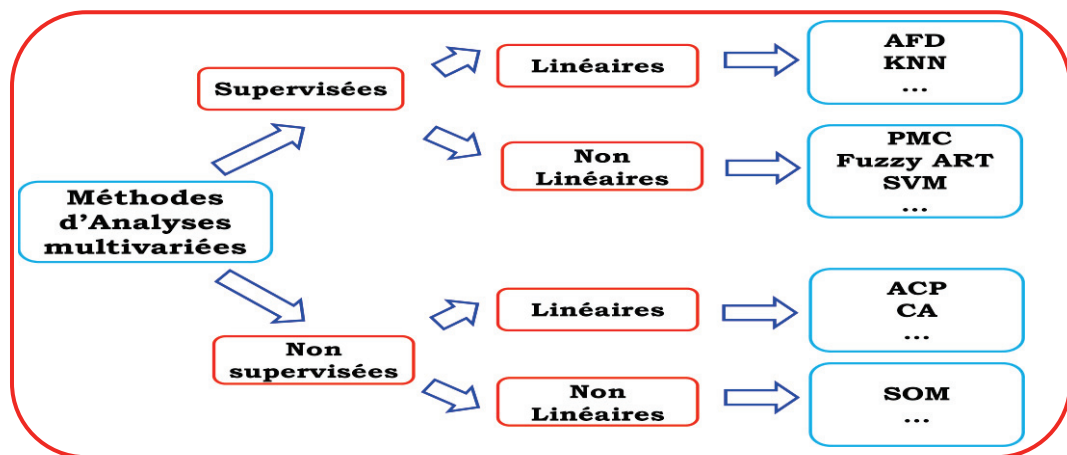


Figure III.3: Répartition des méthodes d'analyses multivariées.

IV.1. Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'ACP est une méthode linéaire non supervisée qui permet de caractériser un système complexe multidimensionnel en dimension inférieure. Cette technique, initialement introduite par H. Hotelling en 1933 [21], consiste à définir le sous-espace décrivant le mieux possible la distribution des données dans l'espace initial. Elle se présente également comme une technique descriptive pour résumer les relations entre les variables à l'aide d'un jeu de facteurs aussi réduit que possible.

IV.1.1. Principe de l'ACP

Le tableau des données ($n \times p$) forme un nuage de n points dans un espace à p dimensions, ou un nuage de p points dans un espace à n dimensions. Un diagramme binaire consiste à projeter ces points sur deux des dimensions choisies plus ou moins arbitrairement. L'ACP consiste à projeter les points sur une droite, un plan... un sous-espace à d dimensions (avec $d \leq p$) choisi de façon à optimiser un certain critère. Intuitivement, on cherchera le sous-espace donnant la meilleure

visualisation possible du nuage de points. Un bon choix consiste à rechercher la plus grande dispersion (le plus grand étalement) possible des projections dans le sous-espace choisi. On est amené ainsi à chercher une rotation du système d'axes initiaux (les variables) permettant de mieux voir le nuage. Cette technique présente de nombreuses variantes selon les transformations apportées au tableau de données. Cependant, celle qui est la plus utilisée est l'ACP normée qui consiste à centrer puis réduire le tableau de données originelles. Ceci lui donne l'avantage de s'affranchir d'éventuels problèmes d'échelle de mesure.

Dans notre cas, le tableau est normalisé par centrage et réduction des données:

$$X'_{ij} = \frac{X_{ij} - X_j}{\sigma_{X_{ij}}}$$

Où X'_{ij} est la matrice centrée réduite, X_{ij} est le tableau initial de données, X_j le point moyen pour la variable j et $\sigma_{X_{ij}}$ est l'écart type de cette variable.

Ensuite, nous calculons la matrice de corrélation pour en tirer les valeurs et les vecteurs propres. Par l'intermédiaire de combinaisons linéaires des p variables, les coordonnées des points-individus sur de nouveaux axes factoriels appelés axes principaux sont alors calculés. En pratique, les observations sont dans \mathbb{R}^p et nous désirons trouver les espaces \mathbb{R}^3 ou \mathbb{R}^2 qui respectent le mieux les distances originales entre les points. Pour déterminer un espace, que l'on appelle «espace principal», la méthode consiste à chercher tout d'abord la droite Δ_1 qui rend maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections des individus sur cette droite. Ensuite, on cherche un axe Δ_2 , perpendiculaire à Δ_1 , rendant maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections sur cet axe et ainsi de suite en associant deux par deux des axes orthogonaux entre eux. Autrement dit, les vecteurs propres constitueront les axes principaux sur lesquels les nuages des points-individus et points variables vont être projetés et les valeurs propres représentent le pourcentage d'inertie ou encore la variance donnée pour chaque axe factoriel.

IV.1.2. Analyse du nuage des points-individus et points variables

En utilisant les axes principaux ainsi définis, on constitue ce qu'on appelle la matrice des composantes principales CP . Chaque individu i ayant pour coordonnées normalisées, $x'_{i1}, x'_{i2}, \dots, x'_{ip}$, les nouvelles coordonnées de la matrice $c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{ip}$, seront calculées par l'équation suivante:

$$CP^k = u_1^k x'_{i1} + u_2^k x'_{i2} + \dots + u_p^k x'_{ip}$$

On aboutit ainsi à une représentation optimale de la matrice des données initiale X dans un espace de dimension inférieure. Le nuage des points-individu permet, par ailleurs, de représenter les individus dans des plans ou espaces factoriels de 2 ou 3 composantes principales de la matrice CP . Ce type de représentation permet de montrer comment se situe chaque individu par rapport aux

composantes principales, et ce qui facilite d'identifier les éparpillements, les chevauchements et les regroupements des individus.

Pour constituer le nuage des points-variables, il suffit de projeter les variables sur les mêmes plans obtenus précédemment pour les points-individus. Cette fois, la coordonnée d'un point-variable sur un axe k sera le coefficient de corrélation de cette variable avec le $k^{\text{ième}}$ facteur principal qui est une combinaison linéaire des variables initiales. Forcément, la projection se fait dans un cercle de rayon 1, appelé cercle des corrélations. Les variables qui sont plus proches du bord du cercle sont les mieux représentées par le plan factoriel, autrement dit, la variable est bien corrélée avec les deux facteurs constituant ce plan. Etant donné que l'ACP appartient aux méthodes de réduction de dimension, il est important de souligner qu'elle ne peut pas retenir la totalité de l'information contenue dans les nuages de points-individus et points-variables. S'ajoute à cela, qu'elle prend uniquement en compte les dépendances linéaires entre les variables et ne peut pas fournir une projection fidèle pour une distribution non-linéaire de points.

IV.2. Analyse de variance multivariée (MANOVA)

IV.2.1. Principe de la MANOVA

L'analyse de variance multivariée, ou MANOVA (acronyme pour Multivariate ANalysis Of VAriance), est en fait une généralisation de l'ANOVA (paragraphe III.2.2) à un ou plusieurs facteurs (variables qualitatives) dans laquelle 2 ou plusieurs variables dépendantes sont mesurées simultanément [22]. La MANOVA permet d'examiner s'il y a des effets principaux et d'interaction des facteurs sur ces variables *estimées dans leur ensemble*. Cette méthode est ainsi utilisée lorsque l'on possède plusieurs mesures distinctes, ou indices, caractérisant une même variable dépendante. Ces variables dépendantes, bien que toutes quantitatives, sont le plus souvent différentes (par exemple, conductance stabilisée, pente, surface, etc.), mais elles sont susceptibles d'être fortement corrélées entre elles. Il est dès lors envisageable de traiter ces variables dépendantes ensemble lors de l'analyse de l'effet des facteurs, c'est-à-dire de prendre en compte cette corrélation intrinsèque dans l'analyse de l'effet des variables indépendantes ce qui constitue un point phare par rapport à l'ANOVA. Si on observe un effet d'une variable indépendante, cela signifiera que l'ensemble des variables dépendantes est globalement affecté par celle-ci sans que l'on sache nécessairement quelles sont précisément les variables dépendantes qui sont affectées.

IV.2.2. Conditions d'application de la MANOVA

Avant d'appliquer la MANOVA, il faut s'assurer de la vérification de certaines conditions, notamment:

- ✚ Les variables de chaque individu doivent être indépendantes et choisies de manière arbitraire;
- ✚ Les variances des k groupes sont homogènes;
- ✚ Le nombre d'échantillons par classe doit être plus grand que le nombre de variables dépendantes. En effet, si une classe a plus de variables dépendantes que d'échantillons, il y aura un problème de singularité ce qui ne permet pas de tester le postulat de l'homogénéité de la variance.

Parallèlement à la MANOVA, il est habituel de faire une ANOVA pour chacune des variables dépendantes. C'est un complément intéressant pour la MANOVA, mais cela ne la remplace pas.

IV.3. Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)

La classification hiérarchique utilise les distances entre les échantillons ou ensembles d'échantillons lors de la formation des classes. On obtient une arborescence avec à la base les échantillons eux mêmes et, au sommet l'ensemble des données regroupées en une seule classe [23]. En effet, cette arborescence contient une racine, de nœuds, de branches et enfin de feuilles. Les branches sont les connexions reliant la racine, les nœuds et les feuilles. Chaque nœud d'un arbre de décision représente un test réalisé par rapport à un attribut. Chaque branche parcourue à partir d'un nœud correspond à une sortie possible du test réalisé. Enfin, chaque feuille, i.e. chaque terminaison d'une branche d'un arbre, contient l'estimation d'une classe. La classification hiérarchique se présente sous deux variantes: la première classification est de type ascendant, elle consiste en un regroupement progressif des éléments, alors que la deuxième classification est descendante et elle vise plutôt l'éclatement des sous-ensembles. Dans ce qui suit, nous détaillerons la méthode que nous avons pu utiliser au cours de ces travaux de thèse, à savoir, la CAH.

IV.3.1. Principe de la CAH

Le principe de la CAH consiste à obtenir une classification automatique de l'ensemble d'individus. Elle commence par déterminer parmi les n individus, quels sont les 2 individus qui se ressemblent le plus par rapport à l'ensemble des p variables spécifiées. Elle va alors regrouper ces 2 individus pour former une classe. Il existe donc à ce niveau $(n-1)$ classes, une étant formée des 2 individus regroupés précédemment, les autres ne contenant qu'un unique individu. Le processus se poursuit en déterminant quelles sont les 2 classes qui se ressemblent le plus, et par la suite, elles vont être regroupées. Cette opération est répétée jusqu'à l'obtention d'une unique classe regroupant l'ensemble des individus.

Pour illustrer ces propos, la figure III.4 présente le schéma de principe de la classification hiérarchique ascendante. L'ensemble d'apprentissage est constitué au départ (étape n°1) des 9 échantillons, donc, a priori de 9 "classes".

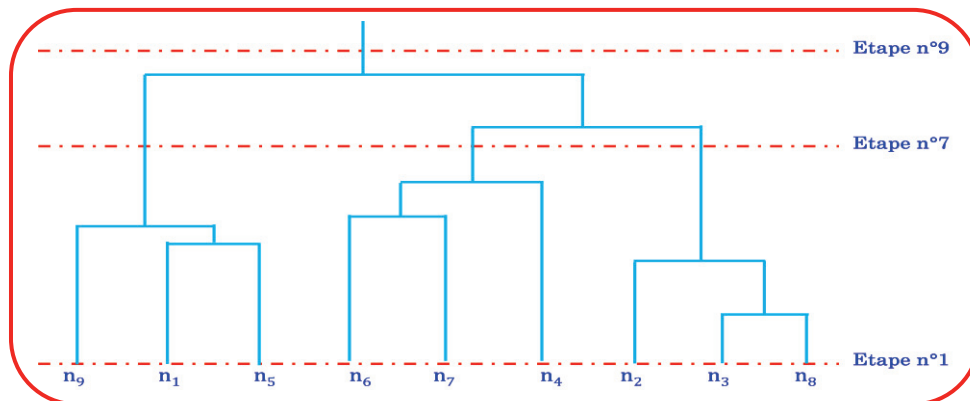


Figure III.4: Schéma de principe de la classification hiérarchique ascendante. L'ensemble d'apprentissage est constitué de 9 individus.

Dans cet exemple, la procédure peut être arrêtée à un niveau approprié tel que l'étape n° 7. On obtient alors un regroupement en trois classes constituées des individus suivants: $\{n_9, n_1, n_5\}$, $\{n_6, n_7, n_4\}$ et $\{n_2, n_3, n_8\}$. L'algorithme peut être contrôlé (arrêté) en suivant deux critères:

- ✚ La détermination d'un critère de ressemblance entre les individus. La méthode laisse à l'utilisateur le choix de la dissimilarité.
- ✚ La détermination d'une dissimilarité entre classes, procédé appelé le critère d'agrégation. La méthode laisse à l'utilisateur le choix de ce critère.

IV.3.2. Choix des indices: dissimilarité et agrégation

Différentes mesures de la distance peuvent être appliquées dans la classification hiérarchique ascendante. Généralement, les données à étudier orientent l'utilisateur dans le choix de la distance qui peut être de type Euclidienne, Mahalanobis, Manhattan, etc. Toutefois, les distances de norme Euclidienne représentent une bonne partie des références rencontrées.

Pour le choix de l'indice d'agrégation, de nombreux critères ont été proposés les plus connus sont:

- ✚ Le critère du saut minimal: la distance entre 2 classes $C1$ et $C2$ est définie par la plus courte distance séparant un individu de $C1$ et un individu de $C2$.

$$D(C1;C2) = \min(\{d(n_1; n_2)\}; n_1 \in C1; n_2 \in C2)$$

- ✚ Le critère du saut maximal: La distance entre 2 classes $C1$ et $C2$ est définie par la plus grande distance séparant un individu de $C1$ et un individu de $C2$.

$$D(C1;C2) = \max(\{d(n_1; n_2)\}; n_1 \in C1; n_2 \in C2)$$

- ✚ Le critère de la moyenne: Ce critère consiste à calculer la distance moyenne entre tous les éléments de C1 et tous les éléments de C2.

$$D(C1; C2) = \frac{1}{n_{C1}n_{C2}} \sum_{n_1 \in C1} \sum_{n_2 \in C2} d(n_1; n_2)$$

Avec: n_{C1} est le cardinal de C1 et n_{C2} est le cardinal de C2.

- ✚ Le critère de Ward: Ce critère ne s'applique que si on est muni d'un espace euclidien. La dissimilarité entre 2 individus doit être égale à la moitié du carré de la distance euclidienne d. Le critère de Ward consiste à choisir à chaque étape le regroupement de classes tel que l'augmentation de l'inertie intra-classe soit minimal.

$$D(C1; C2) = \frac{n_{C1}n_{C2}}{n_{C1}+n_{C2}} d^2(g_{C1}; g_{C2})$$

Avec, g_{C1} le centre de gravité de C1 et g_{C2} le centre de gravité de C2.

La difficulté du choix du critère d'agrégation réside dans le fait que ces critères peuvent déboucher sur des résultats différents. Selon la plupart des références le critère le plus couramment utilisé est celui du Ward.

Cette méthode de classification a comme avantages d'être interprétable, flexible et relativement efficace [24]. Cependant elle présente certaines faiblesses en raison d'absence des règles de choix des indices de dissimilarité et d'agrégation.

IV.4. Analyse Discriminante Linéaire (ADL)

L'Analyse Discriminante Linéaire (ADL), appelée aussi, Analyse Factorielle Discriminante (AFD), initialement introduite par Fisher [25] puis par Mahalanobis [26] en 1936, est une méthode permettant de modéliser l'appartenance à un groupe d'individus en fonction des valeurs prises par plusieurs variables, puis de déterminer le groupe le plus probable pour un individu, connaissant uniquement les valeurs des variables qui le caractérisent. Les variables qui décrivent les individus sont à fortiori des variables quantitatives alors que les groupes sont spécifiés par une variable qualitative. Ce classifieur est considéré donc comme une méthode de classification supervisée puisqu'on « connaît la réponse », les observations étant déjà affectées à un groupe.

IV.4.1. Principe de l'ADL

D'une manière générale, l'idée du principe de la discrimination repose sur le fait que la discrimination visuelle est plus aisée si les centres de gravité de chaque sous-groupe appartenant à une seule classe sont éloignés, et chaque sous-groupe appartenant à une seule classe sont les plus

homogènes possibles autour de ces centres de gravité. Ce postulat est respecté catégoriquement par l'analyse discriminante linéaire. Pour ce faire, il faut maximiser les variances interclasses (entre les classes) et minimiser les variances intra-classes (à l'intérieur des classes). Le principe de l'ADL est illustré sur la figure III.5. Nous constatons que deux objectifs se dessinent:

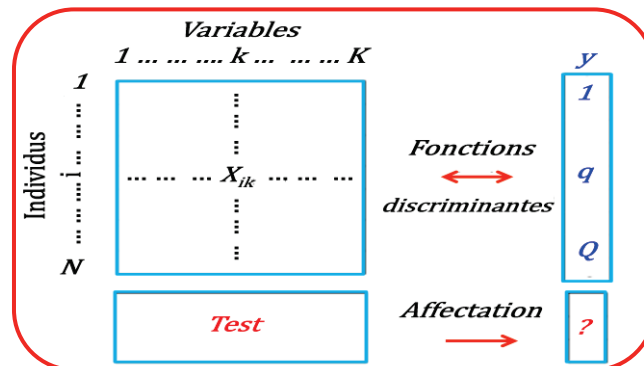


Figure III.5: Schéma de principe de l'ADL.

- ✚ Le premier objectif consiste à déterminer les fonctions linéaires discriminantes sur l'échantillon d'apprentissage, i.e. la combinaison linéaire des K variables explicatives dont les valeurs séparent au mieux les Q classes. Il s'agit donc d'une étape de discrimination des classes.
- ✚ Le second objectif consiste à déterminer la classe de nouveaux individus pour lesquels nous observons les valeurs des K variables explicatives. Il s'agit d'un problème de classement par opposition au problème de classification qui est la construction de classes les plus homogènes possibles dans un échantillon.

Typiquement, cette méthode peut être vue comme une analyse factorielle, car son aspect descriptif fait appel à des calculs d'axes principaux. C'est une méthode avant tout prédictive qui discrimine les individus selon des classes connues. Son aspect prédictif de classement de nouveaux individus peut en fait faire appel à d'autres méthodes de classification géométriques ou probabilistes.

IV.4.2. Variantes de l'ADL

L'ADL se présente selon deux variantes successives: descriptive et décisionnelle.

L'ADL d'ordre descriptif consiste à calculer de nouvelles variables (facteurs discriminants) qui sont les combinaisons linéaires des K variables. Le but est donc d'obtenir un axe discriminant de variance maximale séparant au mieux les classes entre elles. En d'autres termes, ce nouvel axe devra prendre des valeurs les plus voisines possibles pour les individus appartenant à un même groupe, mais les plus différentes possibles pour les individus appartenant à des groupes distincts. Pour cela, la première combinaison linéaire sera celle dont la variance entre les classes (variance inter-classe) est maximale et la variance à l'intérieur des classes (variance intra-classe) est minimale. L'idée de

maximiser la variance inter-classe permet d'accentuer les différences entre ces classes, et de minimiser la variance intra-classe revient à délimiter l'étendue dans les classes en réduisant les différences au sein d'une même classe. On cherche ensuite, parmi les combinaisons linéaires non corrélées à la première, celle qui discrimine le mieux les classes. Ces différentes combinaisons linéaires seront alors les fonctions linéaires discriminantes.

Une fois la meilleure description des N individus en Q groupes mise au point, on peut alors chercher à affecter une observation anonyme à l'une des Q classes. Ceci constitue la deuxième variante de l'ADL (ordre décisionnel). Pour cela, il existe plusieurs règles. Une règle simple consiste à choisir la classe dont le centre de gravité est le plus proche du point-individu (fonction canonique discriminante). Cette approche purement géométrique ne prend cependant pas en compte les probabilités de présence a priori des différentes classes, qui peuvent être très inégales dans des cas particuliers. Par conséquent, d'autres approches d'analyse discriminante classiques peuvent être exploitées, notamment le modèle bayésien d'affectation (fonction de Fisher) pour lequel on calcule les probabilités d'appartenance à chacun des Q groupes considérés d'un individu i à identifier. Ce nouvel individu appartiendra au groupe ayant la probabilité maximale [27]. Néanmoins, la métrique de Mahalanobis reste la plus utilisée.

IV.5. K plus Proches Voisins (KNN)

Plus connus en anglais sous le nom "K-Nearest Neighbor (KNN)", ou encore "Memory Based Reasoning" [28]. KNN est l'une des méthodes non-paramétriques les plus simples de la classification supervisée. L'idée fondatrice consiste à faire choisir les plus proches voisins d'une observation donnée. Elle diffère des méthodes traditionnelles d'apprentissage car aucun modèle n'est induit à partir des exemples. Les données restent telles quelles: elles sont simplement stockées en mémoire. Les seuls outils qui sont mis en jeu sont la distance entre les éléments que l'on veut classer et le nombre K des éléments les plus proches.

IV.5.1. Principe de KNN

Le principe de fonctionnement du classifieur KNN est le suivant: étant donnée une base d'apprentissage correctement initialisée et un entier K , l'affectation de nouvelles observations s'opère en calculant la distance entre les critères de description des données de l'observation à traiter et celles des exemples de la mémoire d'apprentissage. La figure III.6 illustre le principe des KNN. Dans cet exemple, la nouvelle observation x_i « ? » sera affectée à la classe des boules bleues car la distance séparant x_i des deux boules bleues est plus petite que celle entre x_i et la boule marron. Ainsi, les KNN déterminent la classe du nouvel objet en lui attribuant la classe majoritaire des k plus proches exemples.

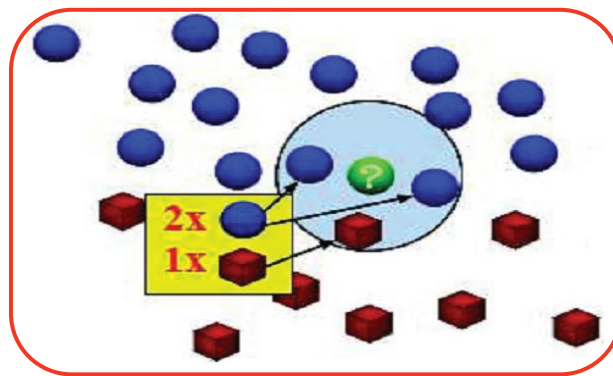


Figure III.6: Recherche des k plus proches voisins.

Cela se traduit par l'algorithme suivant:

Algorithme 1: KNN

Données:

$x \in D$, avec D un ensemble de données;
 X un ensemble de données étiquetées;
 $K \in \{1, \dots, N\}$;
 d une mesure de similarité (distance) définie sur D .

Résultats:

La classe de x .

- 1: **pour chaque** $x_i \in X$ faire
- 2: calculer $d(x_i, x)$
- 3: **Fin pour**
- 4: **pour chaque** $k \in \{1, \dots, k\}$ faire
- 5: $KNN[k] \leftarrow \operatorname{argmin}_{(x_i \in X)} d(x_i, x)$
- 6: $d(x_i, x) \leftarrow +\infty$
- 7: **Fin pour**
- 8: **retourner** La classe de x à partir de la classe majoritaire des exemples qui sont stockés dans le tableau KNN .

Pour simplifier, nous prenons $K = 1$, c'est-à-dire, le cas où le classifieur donnera la classe du plus proche voisin. L'algorithme correspondant est:

Algorithme 1: 1NN

Données:

$x \in D$, avec D un ensemble de données;
 X un ensemble de données étiquetées;
 d une mesure de similarité (distance) définie sur D .

Résultats:

La classe de x .

- 1: **pour chaque** $x_i \in X$ faire
- 2: calculer $d(x_i, x)$
- 3: **Fin pour**
- 4: $x_{1NN} \leftarrow \operatorname{argmin}_{(x_i \in X)} d(x_i, x)$
- 5: **retourner** La classe de x_{1NN} .

IV.5.2. Choix de distance et de K

La notion de "distance" joue un rôle central en KNN. C'est en fonction de la distance que l'expert établit sa décision. De nombreuses mesures de la distance entre individus ont été proposées. Le choix d'une (ou plusieurs) d'entre elles dépend des données étudiées. Nous citons ci-après les mesures les plus utilisées.

Soit, $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ et $Y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ deux observations. La distance entre X et Y peut être:

 Distance Euclidienne:

$$d(X, Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}$$

 Distance de Manhattan:

$$d(X, Y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|}$$

 Distance de Minkowsky

$$d(X, Y) = \left(\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|^p \right)^{\frac{1}{p}}$$

 Distance de Chebychev

$$d(X, Y) = \max_{i=1}^n |x_i - y_i|$$

Nous avons opté pour la métrique couramment utilisée, notamment la distance euclidienne.

Un souci permanent qui préoccupe l'utilisateur est le choix du nombre K de voisins à partir desquels le comportement en x_i peut être prédit. Bien entendu, le meilleur choix de K dépend du jeu de données. En effet, lorsque le problème est binaire, il est utile de choisir K impair pour éviter les votes égalitaires. Pour la classification multiclassées, deux compromis sont à satisfaire cependant: prendre K grand pour obtenir une estimation « fiable », et être certain que les K voisins sont proches de la nouvelle observation pour s'assurer de ne pas effectuer un diagnostic erroné. En fait, les grandes valeurs de K réduisent l'effet du bruit sur la classification et donc le risque de sur-apprentissage, mais rendent les frontières entre classes moins distinctes. Il convient donc de choisir K en se basant sur des méthodes de validation croisée. Ainsi, nous avons choisi la valeur de K=1 ce qui minimise considérablement l'erreur de classification par la validation croisée.

IV.6. Réseaux de Neurones Artificiels (RNA)

Pour les nez électroniques à base des capteurs à oxydes métalliques semi-conducteurs, on rencontre souvent des données ayant un caractère non linéaire. Les réseaux de neurones artificiels (Artificial Neural Network, ANN) s'avèrent les mieux adaptés pour résoudre ce genre de problème.

IV.6.1. Généralités sur les RNA

Un réseau de neurones artificiels est un modèle de calcul dont la conception est très schématiquement inspirée du fonctionnement de vrais neurones (humains ou non). Ce sont les neurologues Warren Sturgis McCulloch et Walter Pitts qui menèrent les premiers travaux sur les réseaux de neurones à la suite de leur article fondateur: «What the frog's eye tells to the frog's brain» en 1943 [29] qui se traduit en «Ce que l'œil de la grenouille dit à son cerveau». Ils constituèrent un modèle simplifié de neurone biologique appelé neurone formel. Ils montrèrent théoriquement que les neurones formels simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes. Les réseaux de neurones sont généralement optimisés par des méthodes d'apprentissage de type statistique permettant d'améliorer, d'une part, de vastes espaces fonctionnels, souples et partiellement structurés, et d'autre part la prise de décision en s'appuyant davantage sur la perception que sur le raisonnement logique formel. Par analogie avec le cerveau humain, les réseaux acquièrent des connaissances grâce à un processus d'apprentissage sur un ensemble d'exemples ou patterns, qui sont mis en exécution par un algorithme d'apprentissage. L'algorithme d'apprentissage permet de renforcer ou de diminuer les différents poids des connexions (poids synaptiques) pour atteindre un objectif désiré. Les connaissances acquises par le réseau sont essentiellement stockées dans ces poids. Par ailleurs, le neurone traite un signal d'entrée recueilli à travers ses connexions entrantes pour fournir un signal de sortie calculé par la fonction de transfert. Il est essentiellement constitué d'un intégrateur qui effectue la somme pondérée de ses entrées. Le résultat de cette somme est ensuite transformé par une fonction de transfert pour livrer à la fin la sortie estimée pour cet algorithme (Figure III. 7).

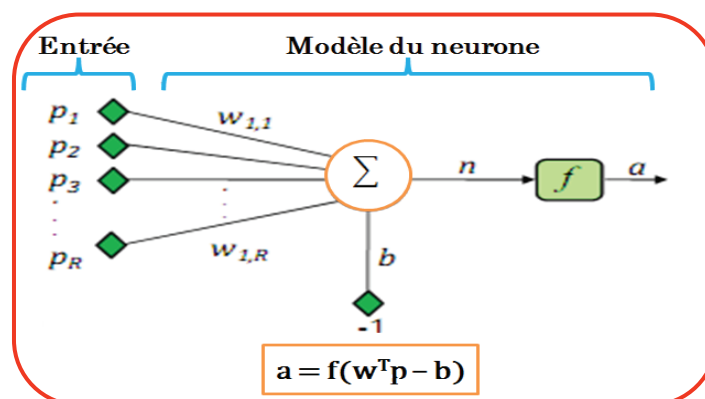


Figure III.7: Modèle d'un neurone artificiel; p: entrées du neurone; w: poids du neurone; b: biais du neurone; f: fonction d'activation; n: sortie de l'intégrateur et a: sortie du neurone.

Ainsi, l'architecture d'un réseau de neurones décrit la manière dont sont interconnectés les éléments qui le composent. Plus précisément, l'architecture d'un réseau est entièrement spécifiée, à un instant donné, par: le nombre de couches, le nombre de neurones dans chaque couche, la nature

de la fonction d'activation, etc. Ces paramètres sont en général fixés a priori, certains cependant sont susceptibles d'être modifiés, au cours de la formation du réseau, éventuellement pour son bon fonctionnement [30].

Un réseau de neurones n'est finalement qu'une représentation conviviale des fonctions mathématiques. En effet chaque réseau peut s'écrire sous la forme d'une équation. La fonction de transfert de base est donnée dans la figure III.7. La fonction de sortie des neurones est principalement utilisée pour mettre en forme les signaux de sortie des neurones. Si par exemple le système est binaire, une fonction de type seuil pourra être utilisée. Si le système est borné (nez ou langue électronique), alors la fonction de sortie peut être aussi bornée.

Sous le terme «Réseaux de neurones artificiels» se cache en fait une grande diversité d'architecture de réseaux et d'algorithmes d'apprentissage. Nous citons par exemple, le Perceptron Monocouche, le Perceptron Multicouches (PMC), le Réseau à Fonction Radiale (RBF), le Réseau de Neurones Probabilistes (PNN), les réseaux à compétitions, le Réseau à Résonance Adaptative (ART), le Réseau à carte organisatrice (SOM), le réseau Hopfield, etc. Dans notre cas, nous nous limiterons aux deux types de réseaux, à savoir, le Perceptron Multicouches et le Réseau à Résonance Adaptative.

IV.6.2. Perceptron Multicouches (PMC)

Le Perceptron Multicouches (Multilayer Perceptron, MLP) est une extension du Perceptron Monocouche, introduite en 1969 par Minsky et Papret [31]. Le Perceptron Multicouche est un modèle d'une plus grande capacité de calcul. Sa structure est composée d'une couche d'entrée, une couche de sortie, interprétée comme la réponse du réseau et une ou plusieurs couches intermédiaires dites «couches cachées» (Figure III.8). Un neurone d'une couche inférieure ne peut être relié qu'à des neurones des couches suivantes. Il suit un apprentissage supervisé et utilise une règle d'apprentissage par rétro propagation [32]. Il s'agit d'un algorithme en deux phases. La première, la phase directe "forward", évalue les valeurs de sortie du réseau pour des entrées fournies, alors que la seconde, la phase inverse "backward", évalue les dérivées partielles de la fonction d'erreur par rapport aux différents paramètres du réseau. La fonction d'erreur E la plus utilisée dans le cadre des réseaux PMC est définie par:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \|y^i - d^i\|^2$$

Où y est la sortie estimée et d la sortie désirée.

Ces dérivées partielles sont ensuite propagées depuis la couche de sortie jusqu'à la couche d'entrée. Ceci permet d'optimiser les poids de connexions. Le processus est répété jusqu'à convergence des poids.

En général, les neurones du PMC sont animés par une fonction d'activation non linéaire (au moins dans une des couches). Les choix classiques pour cette fonction sont de type « à seuil » ou « sigmoïde » ou bien « tangente hyperbolique ». L'expression mathématique d'une sigmoïde est régie par:

$$f(x) = \frac{\sigma}{1 + \exp\left(-t\left(x - \frac{\sigma}{2}\right)\right)}$$

Où le paramètre σ donne une borne maximale des valeurs de sortie et le paramètre t définit la non-linéarité de la fonction: plus t tend vers 0 plus la fonction se rapproche d'une fonction linéaire.

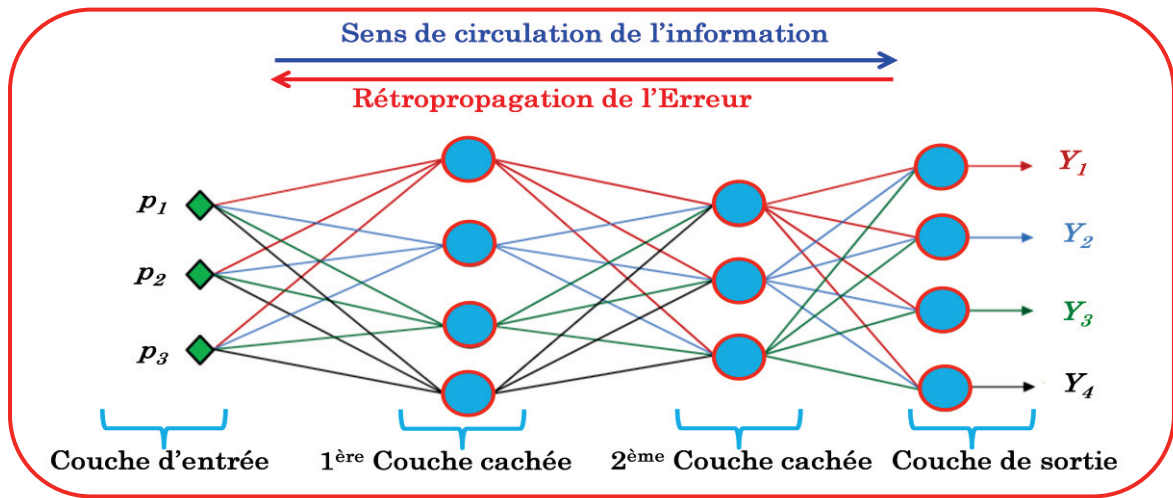


Figure III.8: Architecture d'un réseau PMC.

IV.6.3. Fuzzy ARTMAP

Le Fuzzy ARTMAP est un réseau supervisé capable d'effectuer un apprentissage incrémental. Il est constitué de deux réseaux Fuzzy ART respectivement nommés ART_p et ART_d , comme illustré sur la figure III.9. Les réseaux ART_p et ART_d sont reliés entre eux par un champ associatif nommé F^{pd} . Ce champ est utilisé pour effectuer des prédictions associatives entre les catégories du module ART_p associées aux stimuli d'entrée, et celles du module ART_d associées aux sorties désirées. En mode d'apprentissage, un stimulus d'entrée se propage dans le module ART_p et, simultanément, les vecteurs des sorties désirées se propagent dans le module ART_d . Les catégories produites par les deux modules sont alors comparées à l'aide du champ associatif F^{pd} . La matrice W^{pd} de dimension $S_1 \times S_2$ contient des vecteurs de poids w_i associés à chacune des S_1 catégories du module ART_p . Lorsque la catégorie i produite par le ART_p résonne avec la catégorie j produite par le ART_d , w_i est modifié pour ressembler davantage à a_d^j qui est la sortie de ART_d . Sinon, le module de résonance de F^{pd} transmet un signal au ART_p qui à son tour produit une nouvelle catégorie. Ce processus est recommencé jusqu'à ce que l'on trouve une association adéquate [33]. Généralement, le Fuzzy ARTMAP est utilisé pour faire de la classification. Dans ce cas, la dimension R^2 de l'espace

d'entrée du module ART_d correspondra au nombre de classes et les vecteurs d'entrée d seront restreints à des ensembles non flous, c'est-à-dire à des vecteurs dont l'une des composantes est égale à 1, et les autres sont égales à 0. Les taux de vigilance (η_d) et d'apprentissage (ρ_d) seront égaux à 1 ($\eta_d = \rho_d = 1$) et par conséquent les vecteurs de sorties désirés seront momentanément bien avisés.

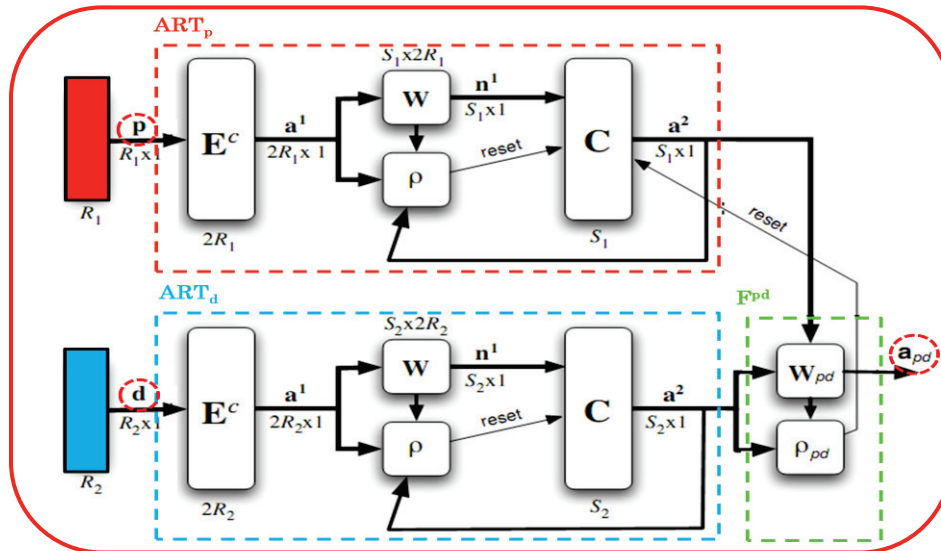


Figure III.9: Architecture d'un réseau Fuzzy ARTMAP.

Ainsi, cette association des deux modules constitue le point fort des réseaux ARTMAP en comparaison avec d'autres architectures, notamment le PMC, qui, lors de la phase d'entraînement ultérieure, ignore à toute allure (en quelques périodes) tout ce qu'il a appris auparavant.

IV.7. Séparateurs à Vaste Marge (SVM)

Les SVM (appelés parfois Séparateurs à Vaste Marge) sont parmi les meilleurs algorithmes d'apprentissage. Les SVM ont été introduits par Vladimir Vapnik en 1979 [34], et c'est seulement depuis une petite dizaine d'années qu'une large communauté s'est axée sur ce domaine. Les SVM sont liés à l'idée de séparer les données avec une vaste marge. Pour cela les données sont projetées dans un espace de dimension supérieure (en utilisant des fonctions noyaux) et il reste à trouver l'hyperplan dont la distance minimale aux exemples d'apprentissage est maximale (Figure III.10). On appelle cette distance « marge » entre l'hyperplan et les exemples. Pour définir cet hyperplan, le modèle n'a besoin que des 'vecteurs de support' qui sont les exemples les plus proches. Le nombre de ces vecteurs de support nous donne en plus une idée de la complexité du modèle.

Les SVM sont des méthodes supervisées qui permettaient initialement de prendre une décision binaire, c'est-à-dire de réaliser la classification d'une forme dans un espace de décision composé de deux classes au maximum. Cependant, des versions multi-classes ont été développées afin de considérer les cas plus complexes comprenant plus de deux classes.

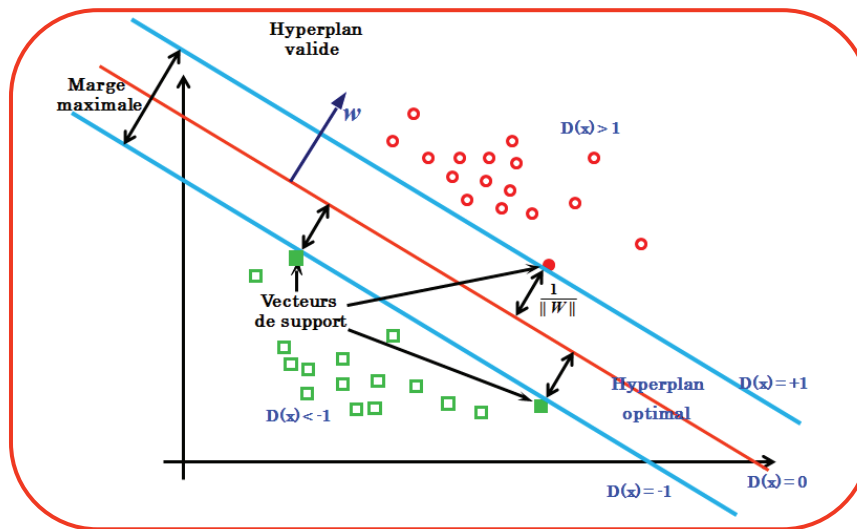


Figure III.10: Exemple d'un hyperplan optimal dans le cas linéairement séparable.

Les méthodes classiques d'utilisation des SVM pour le cas multiclassés consistent à décomposer d'abord le problème en une série de dichotomies (une-contre-une, une-contre-toutes). Ensuite, les décisions des classifieurs élémentaires sont combinées par une stratégie de fusion (vote, utilisation de la théorie probabiliste ou de l'évidence) pour permettre la discrimination multiclassée.

IV.7.1. Méthode une contre toutes

L'approche "une contre toutes" est la plus simple et la plus ancienne des méthodes de décomposition. Elle consiste à utiliser un classifieur binaire (à valeurs réelles) par catégorie. Le $k^{\text{ème}}$ classifieur est destiné à distinguer la catégorie d'indice k de toutes les autres. Pour prendre un exemple, on le présente donc à Q classifieurs, et la décision s'obtient par application du principe "winner-takes-all": l'étiquette retenue est celle associée au classifieur ayant renvoyé la valeur la plus élevée. On cite ordinairement comme plus anciens travaux évoquant l'emploi de cette stratégie avec des SVM, les travaux de Schölkopf et al. [35]. Dans [36], les auteurs montrent qu'à travers cette approche, lorsqu'elle est mise en œuvre avec des SVM correctement paramétrées, ils obtiennent des performances qui ne sont pas significativement meilleures à celles des autres méthodes de décomposition et des SVM multiclassés actuelles. Il convient cependant de souligner qu'elle implique d'effectuer des apprentissages aux répartitions entre catégories très déséquilibrées, ce qui soulève souvent des difficultés pratiques.

IV.7.2. Méthode une contre une

Les premiers articles envisageant l'utilisation d'une méthode "une contre une" avec des SVM datent de 1998 [37]. Cette méthode tient compte de toutes les paires possibles de classes et consiste à construire un hyperplan pour chaque paire de classes jusqu'à avoir $\frac{n(n-1)}{2}$ séparateurs. Pour affecter

une nouvelle observation, la décision se fait habituellement en effectuant un vote majoritaire ("max-wins voting"). La voie de chaque classifieur peut être pondérée par une fonction de la valeur de la sortie calculée. Une référence de base pour l'analyse statistique de cette stratégie (dans un cadre où les SVM ne sont pas considérées spécifiquement) est [38]. Ainsi, cette méthode pallie le problème de dissymétrie de l'ensemble d'entraînement en comparaison à la méthode "une contre toutes".

IV.7.3. Approche directe: Optimisation globale

L'approche directe, basée sur l'optimisation globale consiste à séparer les classes en traitant un seul problème d'optimisation. En fait, c'est une façon proprement naturelle pour résoudre les problèmes multiclassés. Elle consiste à réaliser une séparation linéaire par morceaux des N classes en résolvant un seul programme d'optimisation [39]. Chaque classe est séparée du reste par une frontière linéaire par morceaux. Cette approche dite directe, a été proposée par Vapnik [40] et mise en œuvre par Weston et al. [41]. A première vue, il paraît que l'approche directe est identique à l'approche "une contre toutes" étant donné que chacune des deux méthodes finit par définir N hyperplans séparateurs. En réalité, les deux approches sont différentes. En effet, l'approche directe cherche à déterminer simultanément les N hyperplans séparant une classe des autres, ce qui n'est pas le cas pour l'approche "une contre toute" dans laquelle chaque hyperplan est déterminé indépendamment des autres en résolvant séparément m problèmes d'optimisation.

V. Fusion des données

V.1. Généralités sur la fusion des données

Ces dernières années, l'approche hybride, que nous avons évoquée au premier chapitre et concrétisée au second, s'est imposée comme une véritable solution pour affronter le problème de manque de sélectivité croisée des systèmes sensoriels électroniques individuels. Pour ce faire, nous avons souvent recours à la fusion des données.

Il est clair que caractériser un produit agroalimentaire, souvent complexe, en ne considérant qu'un seul aspect (olfactif ou gustatif) semble voué à l'échec. Par ailleurs, la combinaison de plusieurs sources de données est une alternative prometteuse afin d'améliorer la prise de décision. En effet, la fusion de données est appliquée quotidiennement dans des domaines très variés. D'ailleurs, le système humain utilise les cinq sens pour percevoir son environnement (au sens large). Particulièrement, le cerveau humain effectue de la fusion d'informations issues d'un objet, d'une manière permanente, pour en évaluer les caractéristiques. Il harmonise des neurones de la vue, de l'ouïe, de l'odorat, du goût et du toucher en un tout significatif (Figure III.11). Ainsi, leur importance n'est mise en cause que lorsque l'un d'entre eux cesse de fonctionner, partiellement ou totalement.

Les organes sensoriels saisissent les informations par l'odorat, le goût, la vue, le toucher, et l'ouïe. Ces données sont analysées et associées à une logique par le cerveau.

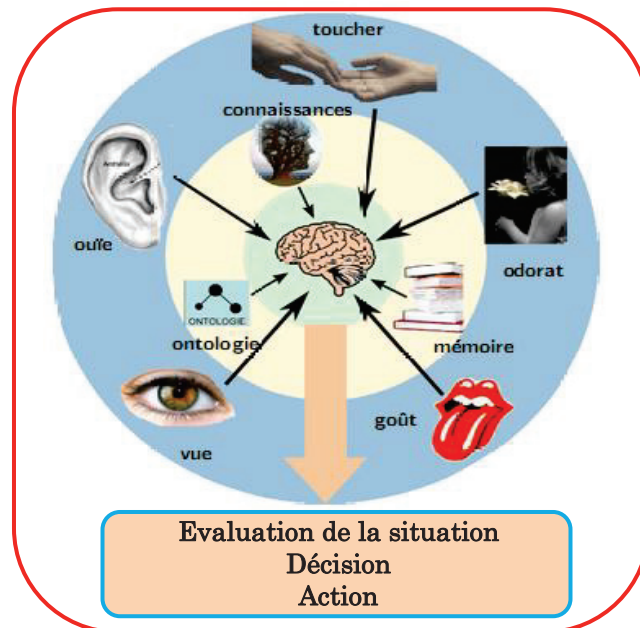


Figure III.11: Un système de fusion de données : le cerveau humain.

Pour ce faire, le cerveau va investir d'autres sources d'informations: sa mémoire (apprentissage), son expérience (validation) et ses connaissances a priori. En faisant appel à ses capacités de raisonnement, le cerveau «combine/fusionne» toutes les informations afin de produire une décision et éventuellement une action. La pertinence et la fiabilité de ce système naturel exhibe une forte motivation et inspiration pour la conception des systèmes de fusion.

La notion de la fusion de données est facile à saisir, mais la diversité du vocabulaire qui lui est accordée peut parfois prêter à confusion. En anglais, plusieurs termes sont en concurrence dans la littérature comme par exemple, merging, combination, aggregation, alliance, integration, concatenation, multisensor data fusion. En français, les termes utilisés sont principalement agrégation et combinaison. Ces termes sont parfois considérés comme des cas particuliers, et parfois des synonymes de la fusion des données. Cette diversité de vocabulaire se reflète également dans l'éventail des définitions données à ce concept.

V.2. Définition de la fusion des données

L'étude bibliographique menée dans cette thèse nous a fait rencontrer de nombreuses définitions de la fusion des données. Il n'y a pas de consensus sur une seule définition, ainsi, nous en avons sélectionné quelques-unes qui illustrent les différentes approches possibles.

- ✚ La fusion des données consiste à combiner des informations hétérogènes issues de plusieurs sources afin d'améliorer la prise de décision [42].

- ✚ La fusion d'informations consiste à regrouper des informations issues de plusieurs sources d'informations et à exploiter l'information regroupée [43].
- ✚ La combinaison d'informations souvent imparfaites et hétérogènes, afin d'obtenir une information globale plus complète, de meilleure qualité, permettant de mieux décider et d'agir [44].
- ✚ La fusion de données est la combinaison de données dans le but de raffiner l'estimation ou la prédiction d'un état [45].
- ✚ La fusion de données concerne l'ensemble des procédés permettant d'intégrer l'information de sources multiples afin de produire une représentation plus spécifique et plus pertinente d'une entité, activité ou événement [46].
- ✚ Les systèmes de fusion de décisions peuvent être vus comme des systèmes de fusion d'informations. La fusion d'informations est ainsi un moyen d'implémenter un système de fusion de décisions [47].
- ✚ Le but de la fusion d'informations est l'extraction de ce qui est vrai au milieu d'une collection de données souvent imprécises et contradictoires [48].
- ✚ La fusion est un processus multi-niveaux et à facettes multiples ayant pour objet la détection automatique, l'association, la corrélation, l'estimation et la combinaison d'informations de sources singulières et plurielles [49].
- ✚ La fusion de données constitue un cadre formel dans lequel s'expriment les moyens et techniques permettant l'alliance des données provenant de sources diverses. Elle vise l'obtention d'information de plus grande qualité; la définition exacte de "plus grande qualité" dépendra de l'application [50].

Dans toutes ces définitions plusieurs notions apparaissent autour de la fusion en l'occurrence des termes de données et informations. Nous choisissons ici d'employer le terme de « fusion des données » afin de désigner l'ensemble de ce qui peut être fusionné.

La dernière définition est celle adoptée par le groupe européen SEE (Société d'électricité et d'électronique), la branche française de l'IEEE (Institute of Electric and Electronics Engineers) et la branche européenne de l'ISPRS (International Society for Photogrammetry and Remote Sensing). Cette définition met clairement l'accent sur le concept et non sur les méthodes, les techniques ou les stratégies de fusion. La qualité du résultat de la fusion est également abordée dans cette définition. Elle précise que le résultat de la fusion doit être plus satisfaisant pour l'utilisateur que l'ensemble de l'information originale.

Dans notre cas, il s'agit bien de fournir une empreinte pertinente et fiable du produit à caractériser à partir de divers familles de capteurs dans un objectif d'aide à la décision sur pureté (non adultéré), qualité et origine.

V.3. Domaines d'applications de la fusion des données

La fusion des données est apparue pendant la seconde guerre mondiale afin de gérer des flux très importants d'informations multi-sources dans le domaine militaire [51]. A l'époque, la fusion des signaux provenant de deux capteurs différents a servi pour calculer une information plus précise, comme par exemple dans des problèmes de localisation d'objets. Actuellement, elle est bien développée et adaptée pour plusieurs applications dans des domaines variés. Ce paragraphe dresse un panorama des champs d'applications de la fusion des données.

- ✚ Dans les systèmes sensoriels électroniques où plusieurs données peuvent être combinées pour donner naissance à une information globale et complète [52].
- ✚ En robotique, quand il s'agit de multiplexer des mesures issues de plusieurs capteurs [53].
- ✚ Pour synthétiser les opinions d'un groupe d'experts qui fournissent chacun une estimation de la valeur d'un paramètre mal connu [54].
- ✚ Dans les systèmes d'informations quand on interroge plusieurs bases de données et qu'il faut fournir une seule réponse à l'utilisateur [55].
- ✚ Dans le domaine de l'imagerie médicale [56]
- ✚ En météorologie, où des informations fournies par les satellites et les stations au sol sont fusionnées pour obtenir la force et la position d'une perturbation [57].
- ✚ Des applications en Smartphones où les informations provenant de plusieurs sources, comme par exemple des entrées d'un annuaire téléphonique ou une position GPS, sont fusionnées pour connaître l'adresse des restaurants les plus proches [57].

Vraisemblablement, la fusion des données, qui fait entreprendre des concepts mathématiques rigoureux, tend à devenir une véritable discipline de recherche pour lui permettre de suivre les évolutions des nouvelles technologies.

V.4. Théorie de la fusion des données

La fusion des données peut être étudiée comme une discipline indépendante des applications envisagées. Les méthodes de fusion des données dépendent du formalisme mathématique de la théorie adoptée. Nous citons dans ce paragraphe les théories les plus exploitées dans les fondements de la fusion des données: théorie des probabilités, théorie des croyances, théorie des possibilités.

La théorie des probabilités [58], et par la suite l'approche bayésienne [42], reposent sur un cadre mathématique puissant et cohérent. En fait, l'approche bayésienne fait plus référence à l'étape de combinaison des données. Dans le cadre probabiliste, les imperfections des données et les informations elles-mêmes sont modélisées à partir de distributions de probabilités ou de mesures statistiques à estimer.

La théorie des croyances, issue de la théorie de Dempster-Shafer, a été introduite par les travaux de Dempster sur la théorie des probabilités supérieures et inférieures [59] puis formalisée par Shafer [60]. Il s'agit d'une généralisation de la théorie des probabilités, puisque l'idée de base est de ne pas considérer les hypothèses seules mais également les unions d'hypothèses, considérant ainsi un cadre de discernement plus large et plus précis pour la modélisation. Autrement dit, elle repose sur la manipulation de fonctions définies sur des sous-ensembles et non sur des singletons comme dans la théorie des probabilités. En contrepartie, elle manifeste une complexité algorithmique plus contraignante.

Un autre cadre méthodologique important en fusion des données est celui de la théorie des possibilités et des sous-ensembles flous dont elle est issue. La théorie des ensembles flous [61] développée au milieu des années 60 a peu progressé jusqu'au début des années 90. Elle permet une modélisation très souple des informations imprécises. Cette approche permet de représenter à la fois les imprécisions et les incertitudes des données fusionnées.

Beaucoup de théories dérivent de celles déjà citées, ainsi, nous privilégions la référence du livre de Hall [62] qui présente une vue générale des différents formalismes mathématiques utilisés pour la fusion multicapteurs.

V.5. Types de fusion des données

La fusion des données est largement employée pour caractériser toute combinaison de données. La nature des données est un élément crucial pour définir les types existants de la combinaison des informations. Pour illustrer ces propos, nous rappelons une définition citée au paragraphe V.2:

- ✚ La fusion des données consiste à regrouper des données issues de plusieurs sources d'informations et à exploiter l'information regroupée [43].

Nous constatons que dans cette définition et également dans toutes les autres, l'information est issue de plusieurs sources, ceci n'exclut pas l'obtention de l'information par une même source mais à des instants différents, ou d'un point de vue différent [63].

Par ailleurs, il peut s'agir de la fusion:

- ✚ des données de nature identique;
- ✚ des données de nature hétérogène.

V.5.1. Fusion des données de nature identique

Plusieurs travaux ont porté sur la fusion de données provenant de sources de nature identique. En fait, cette propriété est exclusivement exploitée dans les systèmes de nez et langues artificiels hybrides. Un système de nez (langue) électronique hybride comporte nécessairement une matrice de capteurs de nature identique: en gaz (liquide). Par exemple, S. Benedetti et al. [64] a utilisé ce type de fusion pour analyser les données issues d'une matrice contenant 22 capteurs de gaz, dont 10 étant à base de transistors à effet de champ (MOSFET) et 12 sont des capteurs de type Taguchi Gaz Sensors (TGS) commercialisés. K. Brudzewski et al. [65] a conçu un nez électronique contenant deux matrices de capteurs de nature semblable mais séparés par des distances différentes. Pour les langues électroniques hybrides, cette méthode de fusion a été également utilisée: des chercheurs de l'université de Linköping et de l'université de St. Petersburg ont fusionné les données issues de 31 capteurs (4 voltammétriques et 27 potentiométriques) afin d'améliorer la détection des contaminants dans les aliments [66].

V.5.2. Fusion des données de nature hétérogène

Ce processus de fusion prend en entrée des données venant de sources totalement différentes. Le cas usuel de cette démarche est la combinaison du nez et de la langue électronique où les familles de capteurs des deux systèmes mis en jeu sont de nature hétérogène. Par exemple, les données de 7 capteurs du nez électronique (microbalance de quartz) ont été fusionnées avec celles issues de 6 capteurs de la langue électronique (électrodes potentiométriques) pour la caractérisation du vin rouge [67]. A. Zakaria et al. a fusionné les données d'un nez électronique de type Cyranose320 (32 capteurs de gaz) avec celles de la langue électronique potentiométrique (7 électrodes spécifiques aux ions) pour la classification d'une plante médicinale [68]. Une application récente et phare de cette méthode de fusion concerne également la combinaison du nez (13 capteurs à oxydes métalliques), d'une langue (9 électrodes en carbone) et d'un œil (plusieurs LEDs) électroniques pour caractériser des huiles d'olives ayant différents degrés d'amertume [69]. Loin de la combinaison des systèmes sensoriels électroniques, la fusion des données de nature hétérogène est exploitée pour allier des spectromètres infrarouge et ultraviolet à 5 capteurs de gaz à base de SnO_2 [70] en vue de discriminer les différentes variétés de raisins.

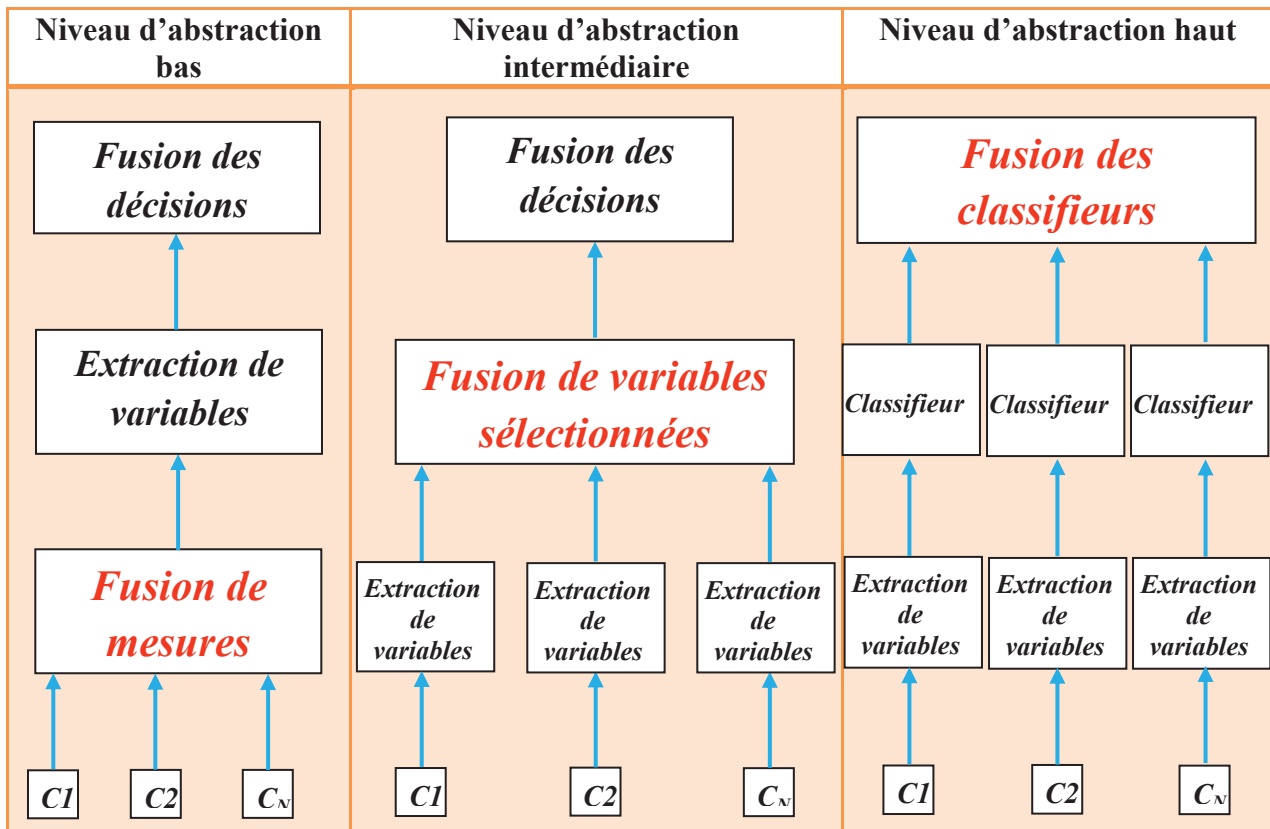
Ainsi, que ce soit la fusion des données de nature identique ou hétérogène, la manière avec laquelle ces données sont associées a un effet considérable sur les résultats de caractérisation souhaités.

V.6. Niveaux d'abstraction de la fusion des données

Les différents types de la fusion des données que nous avons cités ci-dessus présentent un certain niveau d'abstraction (manière avec laquelle les données sont fusionnées) et une telle différence suscite l'usage d'approches spécialisées et adaptées à chaque concept.

Les différentes approches de fusion sont également très discutées dans leur terminologie et dans leur nombre. L'architecture dépend bien entendu de l'application. Par ailleurs, nous retiendrons les trois niveaux d'abstraction qui sont largement étudiés par la communauté des nez et langues électroniques en l'occurrence de niveau d'abstraction bas, intermédiaire et haut. Le tableau III.2 récapitule ces différents niveaux.

Tableau III.2: Niveaux d'abstraction



V.6.1. Niveau d'abstraction bas

Le niveau d'abstraction bas est l'une des approches de fusion multicapteurs la plus répandue. Dans la littérature, plusieurs applications des systèmes hybrides impliquent l'emploi du niveau bas de fusion [52,68,71]. Il concerne la fusion des mesures telles qu'elles sont issues de chaque source. Cette fusion des données correspond à la fusion d'informations directement en sortie des capteurs. C'est une simple concaténation des vecteurs de variables brutes. Son intérêt vient de sa simplicité du fait qu'il ne préconise aucun traitement particulier des données et se contente d'un regroupement de

l'ensemble des sources. Le fait de conserver la nature de l'information permet de ne prendre aucune décision partielle avant la combinaison.

Bien que très performant lorsqu'il s'agit d'un nombre comparable de capteurs utilisés pour chaque dispositif, il s'avère peu adapté lorsqu'un grand nombre de variables sont présentes dans une source en dépit de l'autre. Ce cas de figure engendre la prépondérance d'un aspect par rapport un autre, d'où le déclin de la complémentarité souvent recherchée dans la fusion des données. De plus, l'association de plusieurs données soulève le problème de dimensionnalité [12] comme nous l'avions expliqué en détail dans le paragraphe II.3.

V.6.2. Niveau d'abstraction intermédiaire

Le niveau intermédiaire [72-74] de la fusion des données correspond à la fusion des extraits des mesures brutes. Autrement dit, c'est la fusion d'informations extraites des données issues directement des capteurs. A la différence du niveau d'abstraction bas, le niveau intermédiaire exige un prétraitement des données avant leur combinaison sous une seule base de données. Ceci peut être assuré soit par une extraction directe des réponses des capteurs ou bien par une sélection de variables parmi celles d'origine. Le niveau intermédiaire offre au concepteur la possibilité d'assujettir la dimension de la base de données de telle sorte à éviter les problèmes de dimensionnalité et de prépondérance.

V.6.3. Niveau d'abstraction haut

Enfin, le niveau d'abstraction haut [75] est relatif à la fusion d'informations correspondant à la formulation d'hypothèses issues d'un expert ou d'un système (par exemple un classifieur). En effet, cette approche combine l'information après que chaque source ait déterminé une sous-décision ou une identité partielle des objets présents pour former, par la suite, une décision globale. Les données issues de chaque capteur sont traitées pour obtenir une décision complète quant à la problématique étudiée et c'est l'ensemble des décisions qui sont fusionnées. Par conséquent, le résultat des différentes classifications peut être modélisé par des nombres correspondant aux classes déterminées par chaque classifieur. Ces nombres peuvent ensuite être fusionnés pour améliorer la classification. Les connaissances externes peuvent ici apporter une aide importante à la prise de décision.

V.7. Intérêts de la fusion des données

La fusion des données est bien adaptée à la gestion des informations dans un système multisensoriel pour la sécurité alimentaire. Les systèmes multicapteurs hybrides donnent naissance à des informations plus fiables, précises et robustes à la différence des systèmes dits «monocapteurs» (dans ce cas, les informations sont dérivées d'une seule source de données). La fusion des données

visent l'association, la combinaison et l'intégration de multiples sources de données de même nature ou hétérogènes représentant des connaissances et des informations diverses dans le but d'aboutir à une information globale plus fiable et plus complète. Ces capteurs présentent des données différentes, voire complémentaires, ou même redondantes, et permettent d'interférer des informations à trois niveaux d'abstraction. Les données fusionnées reflètent non seulement l'information générée par chaque famille de capteurs, mais encore l'information qui n'aurait pu être fournie par aucune des sources prises séparément. En effet, il s'agit ici d'améliorer la connaissance du produit testé pour décrire au mieux possible ce qu'il est. Nous ne cherchons donc pas ici à fusionner des informations pour que le produit devienne tel que nous le souhaitons, ou tel qu'il devrait être. La fusion des données peut être utilisée dans le cadre de la classification, la régression et l'identification.

VI. Conclusion

L'utilisation d'un système sensoriel électronique individuel ou hybride passe par deux phases importantes: la fusion des données et leur traitement par les méthodes d'analyses multivariées. Afin de réduire au maximum les paramètres d'une mesure et surmonter le problème de dimensionnalité tout en conservant les caractéristiques essentielles, nous avons opté pour les méthodes de sélection de variables notamment la sélection pas à pas et par ANOVA. Cela nous a permis de trouver les meilleurs paramètres qui décrivent les variations des propriétés des capteurs opérant aussi bien en milieu gazeux et liquide face aux produits étudiés. Nous avons détaillé ensuite les méthodes d'analyses multivariées qui donnent les règles de reconnaissance permettant la discrimination et l'identification des produits de l'agroalimentaire. Ces règles de reconnaissance de formes sont implantées dans le code du programme sous forme d'algorithmes. Toute une panoplie de méthodes statistiques existe, nous nous sommes limités aux techniques que nous avons utilisées au cours de ces travaux de recherches. Nous avons exploré, en premier lieu, les méthodes linéaires principalement exploitées dans les applications de nez et langues électroniques à savoir: l'ACP, la CAH, l'ADL et les KNN. Ensuite, nous avons introduit quelques méthodes non linéaires de réseaux de neurones artificiels telles que les PMC et le Fuzzy ARTMAP. Enfin, nous avons mis l'accent sur l'approche "une contre une" de SVM pour la classification multiclasse supervisée. Enfin, nous avons passé en revue les différentes approches de la fusion des données en insistant principalement sur les trois niveaux d'abstraction: bas, intermédiaire et haut.

Bibliographie

- [1] S. Cho, S. Baek, J.S. Kim, Expert Systems with Applications, 24 (2003) pp. 287–294.
- [2] T. Hermle, U. Weimar, W. Rosenstiel and W. Göpel, The 5th Symposium on Olfaction & Electronic Nose, Hunt Valley, Maryland, September 27–30, 1998.
- [3] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar and W. Göpel, Sens. Actuators B, 58 (1999) pp. 302–309.
- [4] E. Llobet J. Brezmes, R. Ionescu, X. Vilanova, S. Al-Khalifa, J.W. Gardner, N. Bârsan, X. Correig, Sens. Actuators B, 83 (2002) pp. 238–244.
- [5] S.M. Scott, D. James and Z. Ali, Microchim Acta, 156 (2007) pp. 183–207.
- [6] T. C. Pearce, S.S. Schiffman, H.T. Nagle and J.W. Gardner, Handbook of machine olfaction-electronic nose technology, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 1265–1266, 2003.
- [7] R. Bellman, Adaptive control processes: a guided tour, Princeton University Press, 1961.
- [8] A.K. Jain, R.P.W. Duin and J.C. Mao, Statistical pattern recognition: a review. IEEE Pattern Anal Machine Intelligence, 22 (2000) pp. 4–37.
- [9] S. Haykin, Neural networks, a comprehensive foundation, 2nd edn. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., pp 842, 1999.
- [10] S. Pardo, S. Marco, C. Calaza, A. Ortega, A. Perera, T. Sundic and J. Samitier, in: J.W. Gardner, K.C. Persaud (Eds.), Electronic Noses and Olfaction, IoP Publishing, Bristol, pp. 83–88, 2000.
- [11] P. Corcoran, J. Anglesea and M. Elshaw, Sens. Actuators A, 76 (1999) pp. 57–66.
- [12] P. Boilot, E.L. Hines, M.A. Gongora and R.S. Folland, Sens. Actuators B, 88 (2003) pp. 80–88.
- [13] M. Pardo and G. Sberveglieri, Sens. Actuators B, 123 (2007) pp. 437–443.
- [14] U. Depczynski, V.J. Frost and K. Molt, Analytica Chimica Acta, 420 (2000) pp. 217–227.
- [15] N. Benoudjit, E. Cools, M. Meurens and M. Verleysen, Chimie Métrie, Proceedings, Paris, 4–5 December, pp. 25–28, 2002.
- [16] J. M. Sutter and J.H. Kalivas, Microchem. J., 47 (1993) pp. 60–66.
- [17] L. Nolle, D.A. Armstrong, A.A. Hopgood and J. A. Wware, Int. J. of Know. based Intell. Eng. Sys., 6 (2002) pp. 104–111.
- [18] J.M. Gutiérrez, Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, A. Mimendia, X. Cetó, M. del Valle, Sens. Actuators B, 177 (2013) pp. 989–996.
- [19] L. Lebart, A. Morineau and M. Piron, Statistique Exploratoire Multidimensionnelle, Paris : Dunod, 2^{ème} Ed., 1997.
- [20] Z. Haddi, M. Bougrini, S. Ihlou, A. Amari, S. Mabrouk, H. Barhoumi, A. Maaref, N. El Bari, E. Llobet, N. Jaffrezic-Renault, B. Bouchikhi, Proceedings of IEEE Sensors (2012) pp. 1–4.
- [21] H.J. Hotelling, Journal of Educational Psychology, 24 (1933) pp. 417–441.
- [22] H.E. Johnson, A.J. Lloyd, L.A.J. Mur, A.R. Smith and D.R. Causton, Metabolomics, 3 (2007) pp. 517–530.
- [23] H.S. Nguyen, International Journal of Hybrid Intelligent Systems, 2 (2005) pp. 149–160.
- [24] M. Pardo, G. Sberveglieri, S. Gardini, E. Dalcanale, Sens. Actuators B, 69 (2000) pp. 359–365.
- [25] R.A. Fisher, Annals of Eugenics, 7 (1936) pp. 179–188.
- [26] P.C. Mahalanobis, Proceeding of the National Institute of Science of India, 12(1936) pp.49–55.
- [27] B. Dubuisson, Diagnostic et reconnaissance de formes. Paris: Hermes, 1990.
- [28] R.O. Duda, P.E. Hart and D.G. Stork, Pattern Classification, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [29] W.S. McCulloch and W. Pitts, Bulletin of Mathematical Biophysics, 5 (1943) pp. 115–133.

- [30] S.D. Rodriguez, M.E. Monge, A.C. Olivieri, R.M. Negri and D.L. Bernik, Food Research International, 43 (2010) pp. 797–804.
- [31] M.L. Minsky and S. Papert, Perceptrons: an introduction to computational geometry. MIT Press, expanded edition, 1988.
- [32] D.E. Rumelhart, G.E. Hinton, and R.J., Williams, Nature, 323 (1986) pp. 533–536.
- [33] E. Llobet, J. Brezmes, O. Gualdrón, X. Vilanova and X. Correig, Sens. Actuators B, 99 (2004) pp. 267–272.
- [34] V.N. Vapnik, The nature of statistical learning theory. Springer-Verlag New York, Inc., 1995.
- [35] B. Schölkopf, C. Burges and V. Vapnik, In KDD'95, pp. 252–257, 1995.
- [36] R. Rifkin and A. Klautau, Journal of Machine Learning Research, 5 (2004) pp. 101–141.
- [37] E. Mayoraz and E. Alpaydin. Support vector machines for multi-class classification. Technical Report 98-06, IDIAP, 1998.
- [38] J. Friedman. Another approach to polychotomous classification. Technical report, Department of Statistics, Stanford University, 1996.
- [39] K. Bennett and O.L. Mangasarian, Optimization Methods and Software, 3 (1993) pp. 27–39.
- [40] V.N. Vapnik. Statistical learning theory. New York: Wiley, 1998.
- [41] J. Weston and C. Watkins, Proceedings of the 6th European Symposium on Artificial Neural Networks, 1999.
- [42] I. Bloch, Proceedings of Journées Nationales de la Recherche en Robotique, pp 78–88, 2005.
- [43] M. Rambaut. Fusion : état de l'art et perspectives. Convention DSP 99.60.078, 2001.
- [44] R. Benmokhtar, Thèse d'Université, TELECOM ParisTech, 2009.
- [45] A.N. Steinberg, C.L. Bowman and F.E. White, Proceeding of Joint NATO/IRIS Conference, 1998.
- [46] I. Ayari, Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université Henri Poincaré, Nancy I, 1996.
- [47] K. Mieczyslaw, T. Jerzy and W. Jerzy, Information Fusion, 5 (2004) pp. 189–202.
- [48] B. Denis, D. Didier, P. Marc and P. Jean-Charles, Concepts et méthodes pour l'aide à la décision : outils de modélisation, Hermes science, 2006.
- [49] Data Fusion Lexicon, Rapport technique, F.E. White, Code 42402, NOSC, San Diego, Californie, 1991.
- [50] L. Wald, Data Fusion - Definitions and architectures - Fusion of images of different spacial resolutions, Les Presses de l'École des Mines, 2002.
- [51] D.L. Hall and J. Llinas, Proceeding of the IEEE, 85 (1997) pp. 6–23.
- [52] A. Rudnitskaya, D. Kirsanov, A. Legin, K. Beullens, J. Lammertyn, B. M. Nicolai and J. Irudayaraj, Sens. Actuators B, 116 (2006) pp. 23–28.
- [53] J. H. Graham, IEEE International Conference on Systems, (1986) pp. 492–497.
- [54] R. Cooke. Experts in uncertainty, Oxford University Press, 2001.
- [55] L. Cholvy and S. Moral. Int. J. Intell. Syst., 16 (2001) pp. 1193–1221.
- [56] P. Jannin, C. Grova and B. Gibaud, ITEM-MM 22 (2001) pp. 196–215.
- [57] Olivier Passalacqua, Thèse d'Université, Université de Savoie, (Annecy-le-Vieux), 2009.
- [58] K. J. McConway, Journal of the American Statistical Association, 76 (1981) pp. 410–414.
- [59] A.P. Dempster, Analysis of Mathematical Statistics, 38 (1967) pp. 325–339.
- [60] G. Shafer, A Mathematical theory of evidence, Princeton University Press, 1976.
- [61] L.A. Zadeh, Probability Measures of Fuzzy event, JMAA, Vol. 23, 1968.
- [62] D.L. Hall, Mathematical Technique in Multi-Sensor Data Fusion, Artech House, London, England, 1992.
- [63] I. Bloch and H. Maitre, Traitement du Signal, 11 (1994) pp. 435–446.

- [64] S. Benedetti, N. Sinelli, S. Buratti and M. Riva, *J. Dairy Sci.*, 88 (2005) pp. 3044–3051.
- [65] K. Brudzewski, S. Osowski and J. Ulaczyk, *Sens. Actuators B*, 145 (2010) pp. 246–249.
- [66] C. Söderström A. Rudnitskaya, A. Legin and C. Krantz-Rülcker, *Journal of Biotechnology* 119 (2005) pp. 300–308.
- [67] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D’Amico, M. Ubigli, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov, *Sens. Actuators B*, 69 (2000) pp. 342–347.
- [68] A. Zakaria, A.Y. Md. Shakaff, A.H. Adom, M.N. Ahmad, M.J. Masnan, A.H.A. Aziz, N.A. Fikri, A.H. Abdullah and L.M. Kamarudin, *Sensors*, 10 (2010) pp. 8782–8796.
- [69] Apetrei, I.M. Apetrei, S. Villanueva, J.A. de Saja, F. Gutierrez-Rosales and M.L. Rodriguez-Mendez, *Analytica Chimica Acta*, 663 (2010) pp. 91–97.
- [70] S. Roussel, V. Bellon-Maurel, J.M. Roger and P. Grenier, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 65 (2003) pp. 209–219.
- [71] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D’Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov, *Sens. Actuators B*, 64 (2000) pp. 15–21.
- [72] V. Steinmetz, M. Crochon, V. Bellon-Maurel, J. Garcia-Fernandez, P. Barreiro Elorza and L. Verstreken, *J. Agric. Eng. Res.*, 64 (1996) pp. 15–28.
- [73] Y. Edan, H. Pasternak, D. Guedalia, N. Ozer, I. Shmulevitch, D. Rachmani, E. Fallik and S. Grinberg, *Am. Soc. Agric. Eng., Intern.*, Kansas city, US, June 19– 22, pp. 1–19, 1994.
- [74] N. Ozer, B.A. Engel, J.E. Simon, *Trans. ASAE*, 38 (1995) pp. 1927– 1934.
- [75] Y. Liu, S. D. Brown, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380 (2004) pp. 445–452.

CHAPITRE IV

Analyse et interprétation des résultats obtenus par les dispositifs de nez et langue électroniques

I. Introduction

Ce chapitre est une synthèse des principaux résultats obtenus au cours de la caractérisation de la matrice de capteurs des deux dispositifs de nez et langues électroniques. Trois applications ont été ciblées pour chaque système multicapteurs touchant aussi bien le domaine de la sécurité alimentaire que la protection de l'environnement. En effet, le nez électronique, conçu à base de cinq capteurs de gaz de type TGS, va être utilisé, en premier lieu pour caractériser cinq types de drogues marocaines. Ensuite, ce même dispositif va servir pour le contrôle de la qualité des fromages aux laits de vache et de chèvre et la détection des pratiques frauduleuses de leur production. Enfin, pour discriminer entre les eaux potables et usées. Quant à l'analyse en milieux liquides, nous allons caractériser huit variétés d'eaux marocaines par une langue électronique potentiométrique contenant huit électrodes sélectives aux ions (ISEs) et une électrode de référence. Une autre langue électronique, cette fois voltammétrique, a été développée à base de l'électrode de diamant dopé au bore (BDD) pour deux applications: la première est une analyse qualitative ayant comme objectif l'identification des eaux de rejets domestiques et hospitaliers, alors que la seconde concerne une étude semi-quantitative dédiée à la détection simultanée et l'identification des métaux lourds (Cadmium, Cuivre, Mercure, Nickel, Plomb et Zinc) dans l'eau du fleuve Rhône (Lyon).

Après la phase importante de caractérisation des réponses des capteurs pour ces différents échantillons, ce travail va être poursuivi par une phase d'extraction des variables représentatives, issues des réponses temporelles et des voltammogrammes des capteurs. Avec ce prétraitement, nous obtenons des paramètres qui sont ensuite exploités dans une analyse multivariée afin d'obtenir des règles de classification fiables pour l'identification d'échantillons. Les méthodes d'analyses multivariées utilisées pour les applications des systèmes de nez et langues électroniques sont: l'Analyse en Composantes Principales (ACP), l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL), l'Analyse de Variance Multivariée (MANOVA), les K-plus Proches Voisins (KNN), le Perceptron MultiCouches (PMC) et les Séparateurs à Vastes Marges (SVM).

Ainsi ce chapitre est scindé en six parties. Chaque partie débute par une présentation de l'objectif du travail et se termine par une conclusion. Les résultats essentiels obtenus sont décrits, interprétés et discutés pour chaque application envisagée.

II. Analyse et interprétation des résultats obtenus par le dispositif du nez électronique

II.1. Discrimination des drogues marocaines

II.1.1. Objectif de l'étude

Le Maroc est devenu l'un des principaux producteurs de cannabis, fournissant principalement le marché européen. La plupart des cultures de cannabis est concentrée dans la région du Nord du Maroc, sur à peu près 20.000 km² de surface cultivée. Au cours des 20 dernières années, la culture du cannabis s'est propagée à partir des zones traditionnelles (le Rif central où il avait été cultivé depuis le XV^{ème} siècle) à de nouvelles zones. Cette expansion se fait souvent au détriment des zones forestières et des terres agricoles, contribuant ainsi à l'érosion des sols et à la disparition de l'agriculture licite. La première enquête sur la production de cannabis a été lancée en juillet 2003 dans le cadre d'un accord entre l'Office des Nations Unies contre la Drogue et le Crime et le gouvernement marocain [1].

Selon cette enquête, la culture du cannabis représente 1,5% du total des terres fertiles (6,5% du nombre total des terres cultivables au Maroc). La production potentielle totale de cannabis brut est estimée à environ 47.000 tonnes et la production de résine de cannabis est estimée à 3080 tonnes. La production de l'année 2003 a permis aux producteurs d'augmenter les recettes totales qui représentaient 0,57% du produit intérieur brut du Maroc (PIB). En 2002, 66 tonnes de résine de cannabis ont été saisis au Maroc et 735 tonnes en Europe de l'Ouest. L'Espagne arrivait en tête avec environ 75% des saisies européennes, une preuve de l'importance du territoire espagnol comme une zone de transit pour le cannabis marocain vendu sur le marché européen.

Le trafic illicite de drogues et de tabac à travers les frontières internationales est l'une des préoccupations majeures dans le monde du commerce illégal. En effet, en 2003, le chiffre d'affaires du marché total de la résine de cannabis marocaine pourrait être estimé à 10 milliards € (12 milliards \$). La majeure partie de ce chiffre d'affaires a été générée par les réseaux de trafiquants opérant sur les marchés européens [1]. Le contrôle frontalier du trafic de drogues illicites est principalement basé sur des recherches aléatoires et l'utilisation de chiens dressés.

Une recherche systématique exhaustive nécessiterait l'échantillonnage des volatiles libérés de personnes et des bagages, suivie par une étape d'analyse (par exemple chromatographie en phase

gazeuse couplée à la spectrométrie employant la spectrométrie de masse [2] ou la mobilité ionique). Toutefois, ces équipements sont volumineux et très coûteux, ce qui rend leur utilisation difficile pour pouvoir se généraliser. Dans ce contexte, l'utilisation d'un nez électronique capable de détecter la présence de drogues, notamment les dérivés du cannabis, pourrait servir l'inspection systématique des bagages à un coût abordable. Cette partie présente les premiers résultats obtenus par le nez électronique pour la détecter de la drogue. Elle met l'accent sur la possibilité de faire la distinction entre les différents produits du cannabis et du tabac en utilisant des capteurs à oxydes métalliques couplés aux méthodes d'analyses multivariées appropriées. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une approche de nez électronique a été utilisée dans l'identification des drogues illicites.

II.1.2. Origine et préparation des échantillons

Les différents types de drogues utilisées dans les expériences, comme indiqué sur la figure IV. 1, ont été délivrées par la cour de justice (Meknès, Maroc) avec l'autorisation du procureur du Roi. Ces échantillons ont été fournis par le service de la douane de Meknès à la suite des saisies de drogues par les services de gendarmeries ou de police.

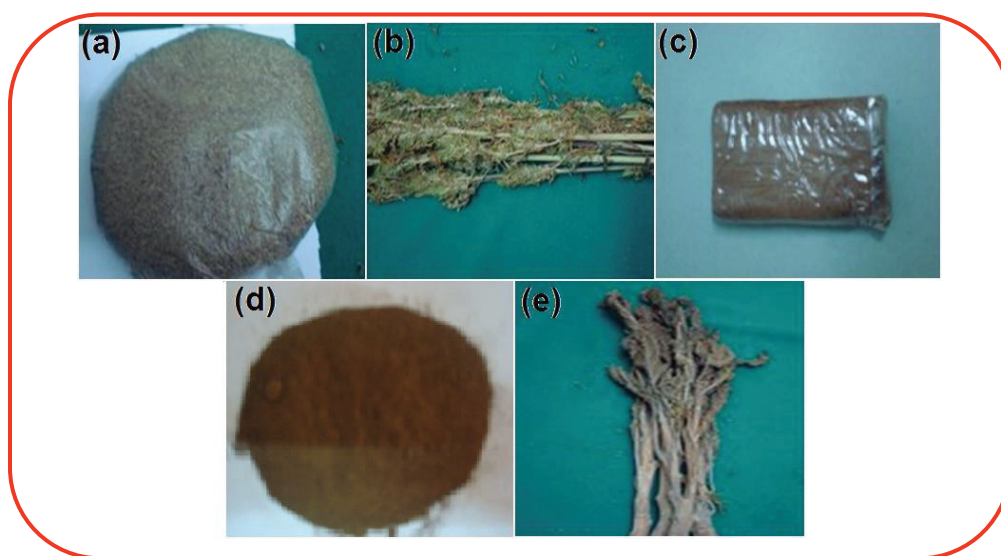


Figure IV.1: Photos de (a) cannabis moulu, (b) plantes de cannabis, (c) hashich, (d) poudre de tabac et (e) plantes de tabac.

Il s'agissait du cannabis moulu, des plantes de cannabis, de hashich, de la poudre de tabac et des plantes de tabac. La poudre de tabac est synonyme d'un tabac à grain fin obtenu par frottement des feuilles de tabac par terre jusqu'à acquérir l'arôme délicat du bois. Quant au hashich, il est préparé à base du cannabis comprimé et traqué dans des glandes de résine appelées trichomes. Ces trichomes sont collectés à partir des plantes de cannabis. Le hashich, le cannabis moulu et les plantes de cannabis contiennent les mêmes ingrédients actifs de cannabidiol (CBD) et le Δ^9 -

tetrahydrocannabinol (THC), mais à des concentrations différentes. En comparaison avec les autres drogues à base du cannabis, le hashich est le plus concentré en CBD et THF.

Chaque échantillon a été placé dans un sachet en plastique (tous les sachets en plastique sont identiques). Pour chaque mesure, 1,5 g d'un échantillon de drogue est pesé avant d'être placé dans le récipient d'échantillonnage du nez électronique.

II.1.3. Réponse temporelle de la matrice de capteurs TGS

Avant de commencer les mesures, la matrice de capteurs est alimentée pendant 15 jours avant la première expérimentation. Cela a permis de stabiliser la couche sensible de chaque capteur et d'améliorer ainsi la reproductibilité [3]. La réponse des capteurs à un flux d'azote pur (100 mL/min) a été acquise durant 10 min afin de familiariser les capteurs au mode opératoire de caractérisation [4]. L'azote joue le rôle d'un gaz vecteur qui va transporter l'odeur dégagée par les drogues vers la cellule de mesures.

Pour cette application, notre choix a porté sur une matrice de cinq capteurs du commerce de type TGS dont les codes d'identification et les gaz cibles sont: TGS 815 (CH_4), TGS 822 (Alcools, Xylène et Toluène), TGS 824 (NH_3), TGS 825 (H_2S) et TGS 842 (méthane).

La caractérisation consiste en l'étude du comportement des capteurs en présence des échantillons de drogues, afin d'en déterminer les caractéristiques dynamique et statique. La figure IV.2 représente la réponse temporelle de la matrice des capteurs en présence des différents échantillons de drogues [5].

Pour chacun des capteurs, nous constatons que la conductance augmente. D'une façon générale, les réponses de ces cinq capteurs présentent deux comportements:

- ✚ le premier est dynamique (transitoire) au cours duquel la conductance des capteurs augmente illustrant ainsi un comportement réducteur;
- ✚ le second est permanent durant lequel la conductance tend vers une stabilisation.

De plus, nous avons remarqué que l'intensité de la conductance des capteurs diffère d'un type de drogue à un autre. Ceci peut être dû à la différence des concentrations d'espèces volatiles dégagées par chaque drogue. On remarque aussi que la partie dynamique et l'aire sous la réponse des capteurs ont des allures différentes et les parties stabilisées montrent des conductances plus ou moins grandes. Ceci reflète bien la sélectivité croisée des capteurs choisis, caractère très important pour la discrimination et l'identification recherchées dans notre application.

Cette caractérisation montre également le bon choix de la matrice des capteurs utilisés. En effet, les capteurs TGS 815, TGS 822, TGS 825 et TGS 842 montrent une conductance élevée pour

tous les échantillons des drogues étudiés. Par contre, nous remarquons que la conductance des capteurs TGS 824 présente une réponse faible pour l'ensemble des drogues testées.

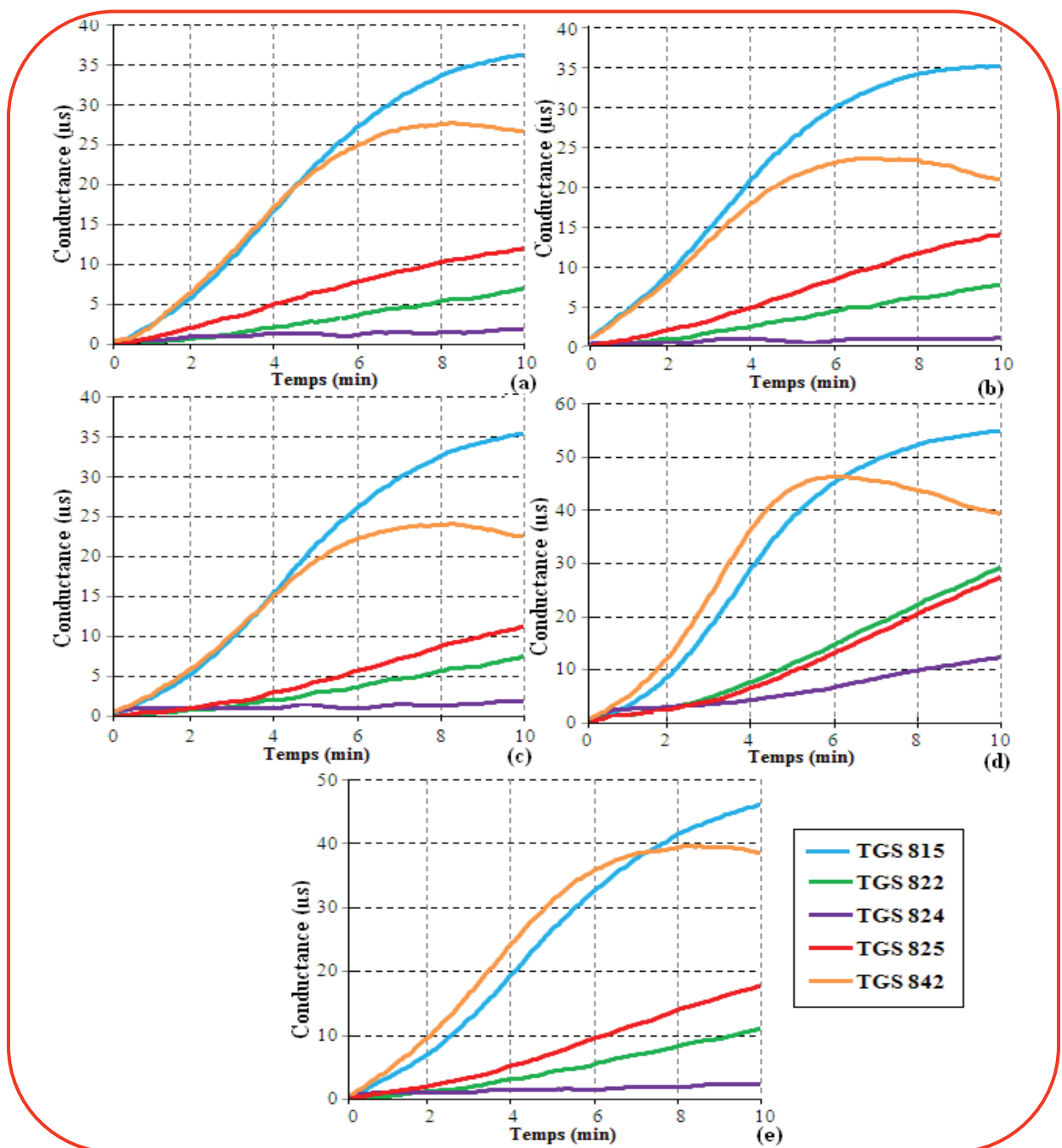


Figure IV.2: Réponse temporelle de la conductance des cinq capteurs étudiés, en présence de (a) cannabis moulu, (b) plantes de cannabis, (c) hashich, (d) poudre de tabac et (e) plantes de tabac.

II.1.4. Extraction des variables représentatives

Les variables représentatives choisies pour cette application tiennent compte à la fois du comportement dynamique et du comportement statique. Ces variables représentatives sont en nombre de quatre (Figure IV.3). Ces variables ont été choisies en se basant sur les travaux antérieurs menés par les anciens chercheurs du laboratoire (LEIB, Meknès) [6,7].

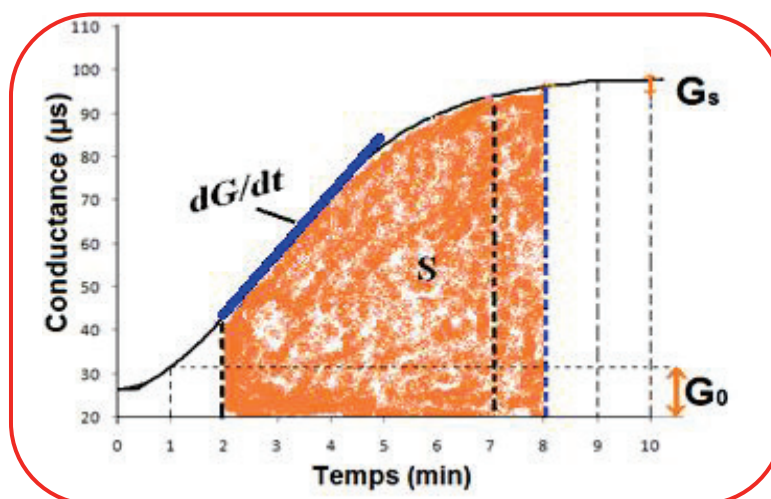


Figure IV.3: Variables représentatives extraites la réponse temporelle des capteurs.

- ✚ G_0 : la valeur moyenne de la conductance prise au début de la mesure dans l'intervalle [0-1 min]. Elle nous permet de prendre en compte la dérive à court terme des capteurs, et donc la qualité de la phase de régénération, quelle que soit l'atmosphère de référence [8].
- ✚ (dG/dt) : la pente de la conductance prise durant la phase dynamique de la courbe dans l'intervalle [2-7 min].
- ✚ G_s : la conductance stabilisée prise après stabilisation de la réponse calculée durant la dernière minute de mesure.
- ✚ S : l'aire de la surface comprise entre 2 et 8 minutes (calculée par la méthode de trapèze).

II.1.5. Classification de différents types de drogues par l'ACP

Avant d'appliquer l'ACP sur les variables ainsi choisies pour mener une analyse multivariée, nous avons effectué une représentation radiale de la conductance stabilisée des cinq capteurs utilisés. Ces illustrations s'appellent généralement l'empreinte olfactive digitale ou la signature du l'espace de tête analysé. Les formes géométriques de l'aire occupée par les cinq capteurs peuvent décrire le comportement d'une variable donnée pour l'ensemble des échantillons testés. Les représentations radiales de la conductance stabilisée des cinq capteurs utilisés pour les cinq types de drogues sont illustrées sur la figure IV.4. On constate que chaque drogue possède une signature différente des autres drogues à l'exception du cannabis moulu et du hashich qui partagent une forme géométrique quasiment semblable.

Ainsi, ces représentations contribuent à une valeur ajoutée en comparaison avec les réponses temporelles et peuvent, souvent, anticiper les résultats de discrimination. Toutefois, l'utilisation d'une seule variable ne permet pas d'analyser simultanément l'ensemble des paramètres extraits, d'où l'utilisation des méthodes multivariées, notamment l'ACP.

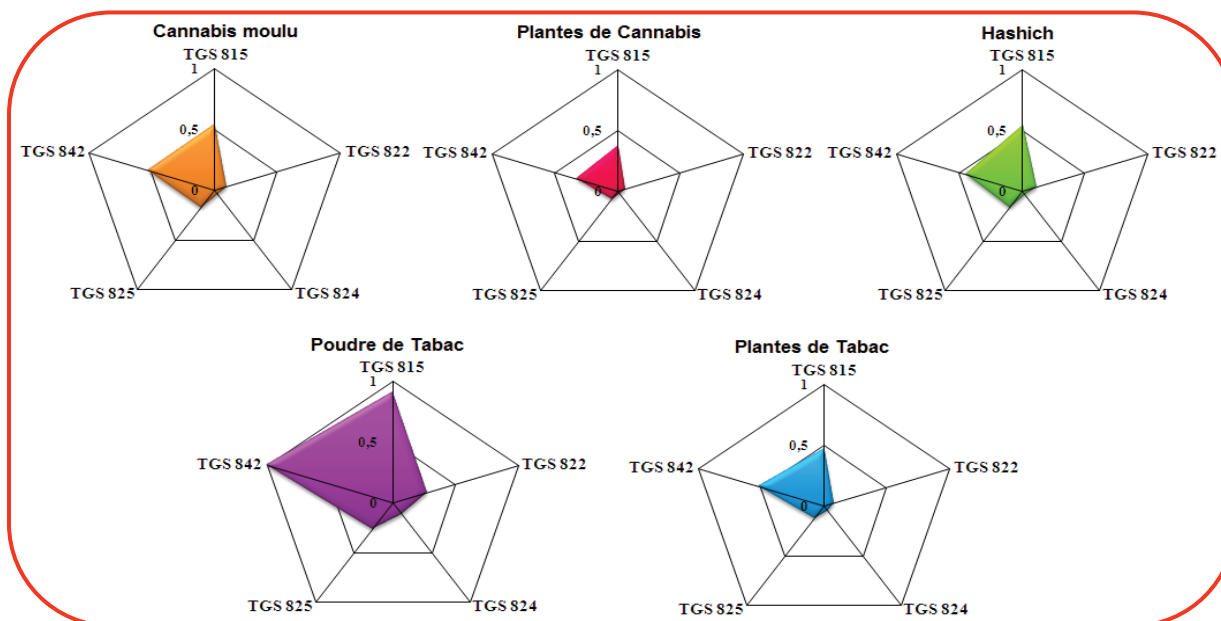


Figure IV.4: Signature des capteurs en présence des cinq types de drogues.

Nous avons appliqué l'ACP à la matrice de données d'apprentissage en utilisant les quatre variables représentatives retenues. La représentation graphique issue de cette analyse permet de voir la répartition des données dans un espace en 3D (Figure IV.5). La base de données d'apprentissage comprend 67 échantillons de drogues considérés comme individus. Pour chaque mesure, nous avons extrait 20 variables caractéristiques de la réponse temporelle des capteurs (4 variables \times 5 capteurs). Avec les trois premières composantes principales (CP), 92,03 % de l'information contenue dans la base de données est retenue [9]. Ainsi, la représentation des individus de drogues nous permet alors d'apprécier les ressemblances et les différences entre les mesures effectuées.

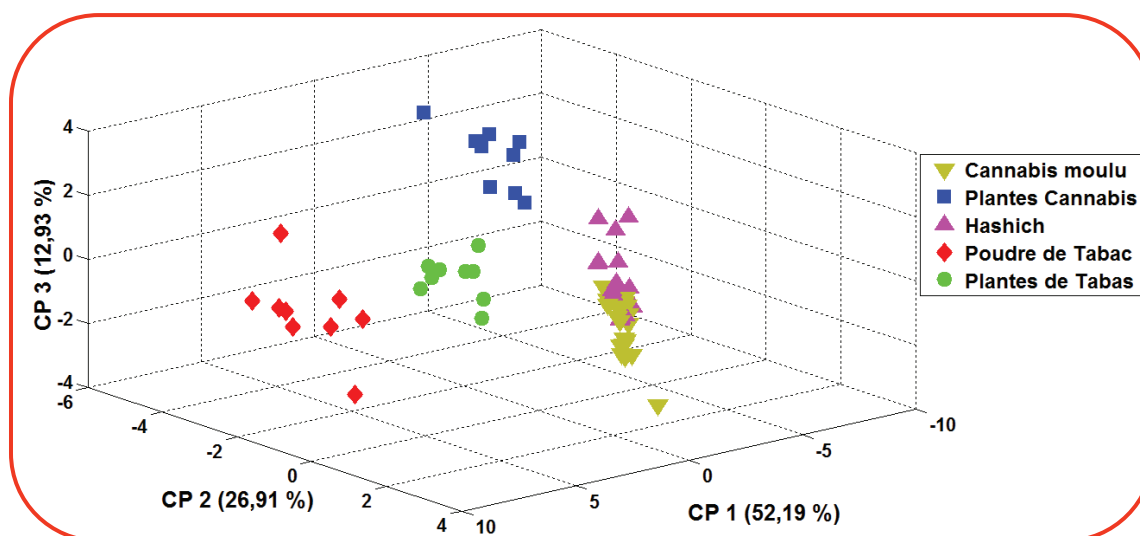


Figure IV.5 : Projection en 3D des 67 individus de drogues sur les trois premières composantes principales de l'ACP.

La somme des variances expliquée par les deux premières CP est 79,03% alors que celle de la troisième CP est de 12,93%. Cela signifie que les différences existant entre les échantillons le long

des deux premiers axes sont plus importantes que celles existant le long du troisième axe. Cependant, ce dernier reste nécessaire pour la discrimination entre le cannabis moulu et le hashich. D'après la figure IV.5, la poudre de tabac et les plantes de tabac peuvent facilement être discriminées dans le graphique de l'ACP. Cela pourrait être dû au fait que les fabricants de la poudre de tabac incorporent des additifs aux plantes de tabac, tel que la cendre du bois. Nous remarquons aussi que le cannabis moulu et le hashich apparaissent très proches dans le graphique de l'ACP. Cela est dû au fait que ces produits ne diffèrent que par la quantité de composés cannabinoïdes (THC, CBD, etc.) (Plus grande quantité dans le hashich). D'autre part, les plantes de cannabis contiennent les cannabinoïdes avec des faibles concentrations ce qui a facilité leur séparation des autres types de drogues. En résumé, la discrimination des drogues à base de cannabis et de tabac est possible avec un léger chevauchement entre le cannabis moulu et le hashich.

II.1.6. Résultats de la MANOVA

L'Analyse de Variance Multivariée (MANOVA), nous permettra de vérifier s'il existe réellement une différence au niveau des cinq classes qui ont été obtenues par l'ACP.

Nous avons appliqué la MANOVA sur les 20 variables précédentes pour tester l'hypothèse nulle. Cette hypothèse (H_0) considère qu'il n'existe pas de différence significative entre les réponses des capteurs aux différents types de drogues. Les résultats du test MANOVA réalisé avec le logiciel SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) montrent que la moyenne des populations est significativement différente (Lambda de Wilks = 66,056 et $p < 0,0001$) ce qui révèle la présence de cinq groupes distincts correspondant aux cinq types de drogues. L'hypothèse H_0 est donc rejetée, ce qui signifie que les réponses des capteurs pour les différents types de drogues étudiées étaient significativement différentes [5].

II.1.7. Classification des différents types de drogues par les SVM

L'ACP et la MANOVA ont été réalisées pour examiner la base de données des drogues et pour élucider s'il est possible de distinguer les différents types de drogues testées. Cependant, ces méthodes ne peuvent pas être utilisées comme des outils d'identification appropriés. Puisque le but ultime de ce travail est d'identifier les cinq types de drogues en utilisant un nez électronique, SVM, et plus particulièrement la méthode "une contre une" a été appliquée pour développer un modèle robuste de classification.

Comme pour l'ACP, les 20 variables précédentes ont été utilisées comme des entrées aux SVM. Nous avons choisi une fonction de noyau polynômiale du second ordre pour projeter les données d'apprentissage sur un espace qui maximise l'hyperplan de marge. Le paramètre de régulation optimal de la SVM a été fixé à $C = 1$. Cette valeur modérée de C tolère que certains

échantillons soient mal classés lors de la phase d'apprentissage en vue de renforcer la capacité de généralisation du modèle de SVM qui en résulte. La performance du modèle SVM a été évaluée en utilisant une méthode de validation croisée « Leave-One-Out ». La méthode SVM atteint un taux de réussite de 98,5% pour l'identification des cinq types de drogues [9]. Le tableau IV.1 présente la matrice de confusion de la SVM. Les lignes et les colonnes indiquent les classes a priori et a posteriori respectivement. Comme on peut le constater dans ce tableau, une seule erreur s'est produite: une mesure appartenant au cannabis moulu a été classée par erreur comme appartenant au hashich. Ceci est en bon accord avec les résultats de l'ACP et de la MANOVA.

Tableau IV.1: Matrice de confusion relative aux drogues identifiées par les SVM.

Classes		Classes des données a posteriori				
		Cannabis moulu	Plantes de cannabis	Hashich	Poudre de tabac	Plantes de tabac
Affectation a priori	Cannabis moulu	20		1		
	Plantes de cannabis		9			
	Hashich			19		
	Poudre de tabac				9	
	Plantes de tabac					9

En somme, les résultats de l'ACP, la MANOVA et les SVM montrent que le nez électronique est capable de discriminer les différentes variétés de drogues principalement celles à base de tabac et de cannabis.

II.1.8. Résultats de la CPG-SM

La Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM) a été mise en œuvre dans cette étude afin de caractériser la nature des composés volatils du hashich.

Les analyses de la CPG-MS ont été réalisées en utilisant l'appareil HP 6890/5973 ayant une colonne capillaire de type HP624 (25 m×0,2 mm×1,12 µm) et opérant à une pression constante de 11,96 psi et à un débit de 1,5 ml/min. La température du four a été initialement fixée à 40 °C et est portée à 220 °C avec une vitesse de 5 °C/min. L'injecteur travaille dans un mode de fractionnement inférieur (split less) à une température de 200 °C et à une pression de 11,96 MPa. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium. Nous avons opté pour le procédé d'extraction suivant: 1,5 g de drogue a été broyée dans un mortier et scellée dans un flacon (1,5 ml) de chromatographie. Le flacon a été maintenu à 50 °C pendant une heure. L'espace de tête de 500 µL de l'échantillon a été injecté dans l'orifice d'injection du système CPG-MS. La µ-seringue utilisée (étanche à l'air) a été préalablement chauffée à 50-60 °C.

La figure IV.6 montre un chromatogramme typique du hashich analysé. Comme les composés de référence authentiques n'étaient pas disponibles dans la banque de données, la confirmation de l'identité des pics n'a pas été effectuée. Par conséquent, les pics ont été provisoirement attribués aux composés et seuls ceux qui ont une valeur d'aire égale ou supérieure à 95 % sont affichés [5].

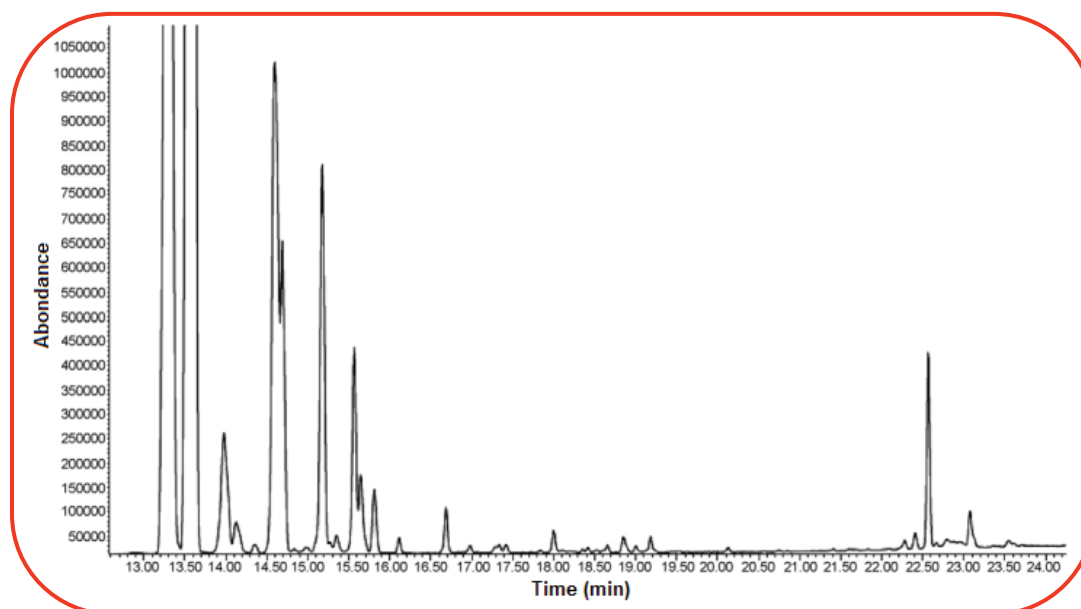


Figure IV.6: Chromatogramme obtenu à partir d'un échantillon de haschisch. La plupart des pics correspondent aux monoterpènes, qui sont des composés volatils présents dans les huiles essentielles de plantes et les herbes.

Le tableau IV.2 montre les composés chimiques caractéristiques de l'espace de tête du hashich. La plupart des espèces identifiées sont des terpènes, qui sont présents dans les huiles essentielles de fleurs et dans les plantes aromatiques. Il est important de souligner l'identification de deux composés: caryophyllène et α -caryophyllène (ou humulène) avec des valeurs d'aire très élevées (soit 99 %). Ces composés sont des sesquiterpènes bi-cycliques naturels qui sont des constituants de nombreuses huiles essentielles de plantes, y compris du chanvre cultivé connu sous le nom de cannabis sativa (*C. sativa*). En fait l'humulène contribue à l'arôme caractéristique de *C. sativa* en étant l'un des principaux constituants de son huile essentielle. Par contre, les composés cannabinoïdes comme le THC ou CBD ne sont pas des molécules volatiles et, par conséquent, ne peuvent pas être trouvées dans l'espace de tête du hashich.

Ainsi, l'analyse par CPG-MS nous a permis l'identification de différents terpènes, dont certains (c. carophyllenes) sont caractéristiques de la plante *C. sativa*. Par ailleurs, la capacité de discrimination de notre système peut être basée sur la détection de ces composés. Dans la partie qui suit, nous examinons la capacité du nez électronique à reconnaître les drogues à base de cannabis, notamment le cannabis moulu, les plantes de cannabis et le hashich.

Tableau IV.2: Certains des composés volatils présents dans l'espace de tête du hashich. Seuls les composés ayant une valeur d'aire égale ou supérieure à 95 % sont affichés.

Temps de rétention (min)	Aire en (%)*	Nom du composé
13,56	97	1R-alpha-pinene
13,98	97	camphène
14,60	95	beta-pinene
15,18	97	3-carene
15,35	96	4-methyl-3-(1-methylethylidene)-cyclohexene
15,57	96	D-limonene
15,65	95	1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzène
15,81	98	eucalyptol
16,12	97	1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene
16,69	98	4-carene
16,98	98	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-benzene
18,00	98	exo-fenchol
18,66	95	camphor
22,57	99	caryophyllene
23,08	99	alpha-caryophyllene

*Selon les bases de données spectrales de masse pour l'identification NIST (National Institute of Standards and Technology).

II.1.9. Discrimination des drogues à base de cannabis par l'ACP

Nous avons appliqué l'ACP à la matrice de données relatives aux réponses des capteurs aux trois types de drogues à base de cannabis. En utilisant les quatre variables représentatives pour chaque capteur, nous avons normalisé la base de données en centrant et réduisant toutes les variables dans le but d'éliminer l'effet d'échelle [10]. La figure IV.7 montre les résultats obtenus par l'ACP.

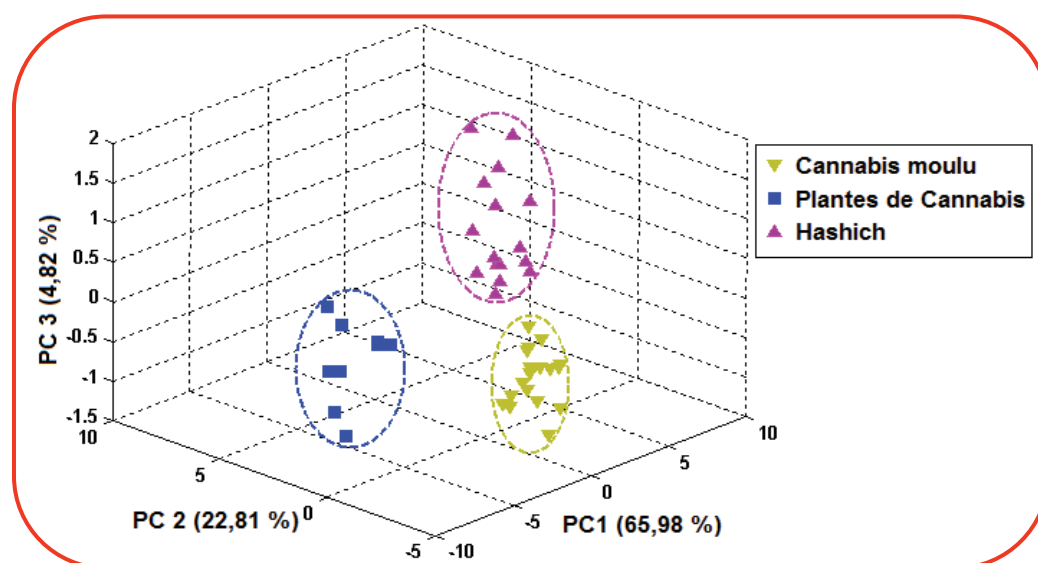


Figure IV.7: Résultats de classification des trois types drogues à base de cannabis.

Dans ce graphique, les trois premières CP représentent 93,41 % de l'information contenue dans la base de données. Nous remarquons que les trois groupes sont bien séparés et les observations au sein d'un même groupe sont assez regroupées. Les trois classes discriminées correspondent aux cannabis moulu, plantes de cannabis et le hashich.

II.1.10. Identification des drogues à base de cannabis par l'ADL

La base de données des drogues à base du cannabis a été traitée à l'aide de l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL) qui est une méthode supervisée, c'est-à-dire que les observations sont affectées a priori à un groupe d'appartenance connu lors de la phase d'apprentissage. La figure IV.8 représente le résultat de discrimination des échantillons des trois classes correspondant aux trois types de drogues. Nous observons que les trois groupes sont bien séparés, et les observations au sein d'une même classe sont assez regroupées, avec un certain étalement observé pour la classe du hashich.

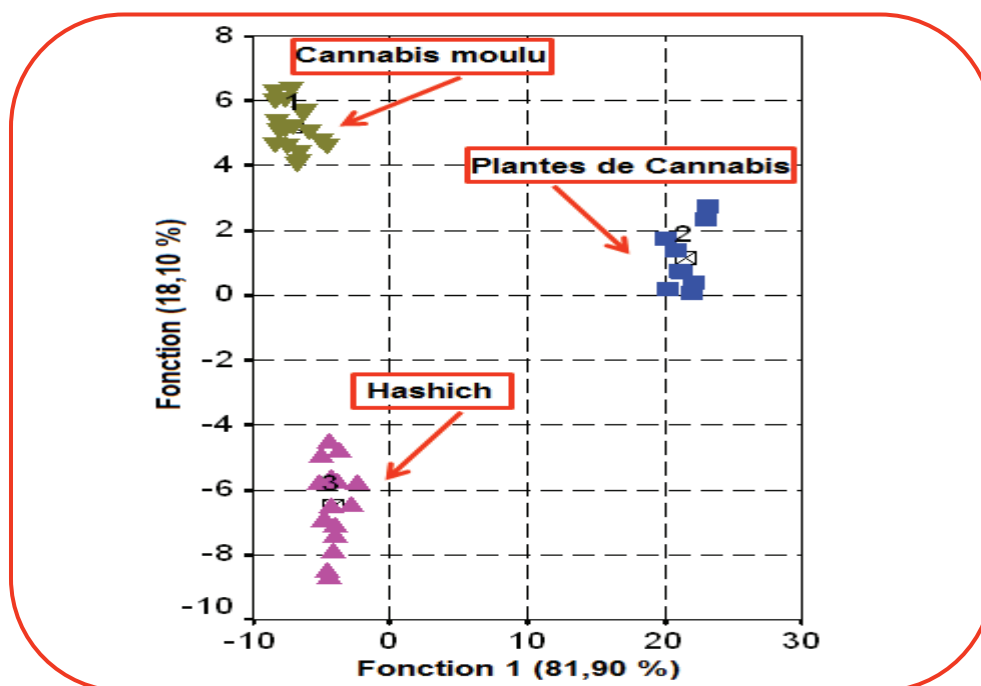


Figure IV.8: Discrimination par ADL des trois types de drogues à base de cannabis.

Pour l'évaluation de la performance du classifieur, nous avons utilisé la technique de la validation croisée par élimination (Leave-one-out). En effet, on effectue $n = 49$ discriminations portant sur $n - 1 = 48$ observations et excluant tour à tour de chacune des classes un seul échantillon de la base de données. L'estimation du taux des bien-classés est donnée par la moyenne des taux de bien-classés obtenus pour chaque étape. Le tableau IV.3 représente la matrice de confusion du système de reconnaissance des trois types de drogues. Les nombres de la diagonale correspondent aux données correctement classifiées. Toutes les mesures se retrouvent bien reclassées. Ainsi, nous avons obtenu 100 % de réussite pour l'identification des trois types de drogues.

Tableau IV.3: Matrice de confusion pour l'identification des trois types de drogues par l'ADL.

Classes		Classes des données a posteriori		
		Cannabis moulu	Plantes de cannabis	Hashich
Affectation a priori	Cannabis moulu	21		
	Plantes de cannabis		9	
	Hashich			19

II.1.11. Récapitulatif

Dans cette partie, nous avons étudié la capacité d'un système de nez électronique, équipé d'une matrice de capteurs de type TGS et des méthodes d'analyses multivariées appropriées, pour discriminer cinq types de drogues: cannabis moulu, plantes de cannabis, hashich, poudre de tabac et les plantes de tabac. Pour ce faire, quatre variables ont été extraites des réponses temporelles des capteurs pour effectuer les différentes analyses par l'ACP, la MANOVA, l'ADL et les SVM. Initialement, l'ACP nous a permis de différencier les cinq types de drogues avec un léger chevauchement entre le cannabis moulu et le hashich (ces deux types contiennent beaucoup de composés cannabinoïdes). Le test statistique de la MANOVA confirme que les réponses de la matrice des capteurs TGS pour les différents échantillons de drogues sont significativement différentes ($p < 0,0001$). Une discrimination parfaite a été démontrée également par les SVM en réalisant un taux de réussite de 98,5 % pour l'identification des cinq drogues.

L'analyse par la CPG-MS nous a permis d'identifier la présence de caryophyllènes dans l'espace de tête du hashich. Ces sesquiterpènes bi-cycliques naturels contribuent à l'arôme caractéristique de *C. sativa* qui est l'un des constituants principaux de son huile essentielle. Il est fort probable que la capacité de discrimination de notre système est basée sur la détection de ces composés. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué l'ACP sur les trois types de drogues à base cannabis. Nous avons pu obtenir une très bonne discrimination entre le cannabis moulu, les plantes de cannabis et le hashich. Par la suite, en appliquant l'ADL, nous avons obtenu 100 % du taux de réussite pour l'identification de ces trois types de drogues.

Enfin, cette étude prouve que le système de nez électronique pourra trouver place à la fois pour les organismes de la sûreté et ceux relatifs à la lutte contre le trafic de drogues illicites.

II.2. Contrôle de la qualité des fromages

La sécurité agroalimentaire et la qualité des aliments, au même titre que la protection des consommateurs contre la fraude alimentaire, sont parmi les droits fondamentaux de l'Homme

définis par les organismes internationaux et constituent des questions d'importance primordiale pour l'ensemble des intervenants dans le secteur de l'industrie agroalimentaire. Les défis actuels d'une bonne alimentation suscitent notamment le contrôle de la qualité pour déterminer la fraîcheur des produits alimentaires et prennent en compte la détection de l'adultération comme une pratique frauduleuse. L'industrie alimentaire fromagère est l'un des secteurs de l'agroalimentaire demandant le plus de contrôle de la qualité et qui peut subir des suspicions de fraude sur la nature des fromages.

II.2.1. Objectif de l'étude

Le fromage, en plus d'être savoureux et très polyvalent, est un véritable aliment santé dont la valeur nutritive varie selon la teneur en matières grasses et le procédé de fabrication. Deux familles de fromages sont abondamment consommées: le fromage «Fermier» et le fromage «Fondu». Le fromage est dit «Fermier» ou toute autre indication laissant entendre une origine fermière lorsque le fromage est fabriqué selon des techniques traditionnelles par un producteur agricole, ne traitant que les laits de sa propre exploitation sur le lieu même de celle-ci. Généralement, ces fromages sont fabriqués à partir de lait non chauffé au-delà de 40°C ni soumis à un traitement non thermique d'effet équivalent notamment du point de vue de la réduction de la concentration en micro-organismes. La dénomination « fromage fondu » est réservée au produit obtenu par la fonte et l'émulsification, à l'aide de la chaleur (à une température d'au moins 70°C pendant 30 secondes ou toute autre combinaison équivalente), de fromage ou d'un mélange de fromages, additionné éventuellement à d'autres produits laitiers, présentant une teneur minimale en matière sèche de 40 g pour 100 g de produit fini, et une teneur minimale en matière grasse de 40 g pour 100 g de produit après une complète dessiccation [11]. Au Maroc et en France, il y a une forte demande des fromages frais et traditionnels, en raison de leurs propriétés organoleptiques agréables, haute teneur en protéines et en calcium et leur faible teneur en matières grasses. Dans cette étude, nous nous intéresserons aux fromages fermiers fabriqués aux laits de vache, de chèvre et de leur mélange. La connaissance des ingrédients de tels produits et le contrôle de leur qualité en terme de fraîcheur devient une exigence pour les consommateurs et les organismes de protection des consommateurs. Par conséquent, il y a une forte nécessité de développer des techniques rapides et intelligentes pour l'identification de la fraîcheur et/ou la détection des fraudes dans les produits fromagers. Ainsi, l'objectif de cette étude est d'utiliser un nez électronique à base de capteurs TGS pour définir, dans un premier temps, l'état de fraîcheur des fromages aux laits de vache et de chèvre conservés pendant 30 jours à une température de 4 °C puis tester la capacité du même dispositif pour identifier un fromage adultéré parmi des fromages purs et enfin essayer de déterminer le pourcentage utilisé pour la préparation du fromage adultéré.

II.2.2. Origine et préparation des échantillons

La préparation des échantillons des fromages se faisait juste après la traite matinale et concernait exclusivement les laits de vache et de chèvre de cette traite. Cette étape est réalisée par des méthodes traditionnelles et s'est déroulée dans une exploitation laitière au voisinage de la ville de Meknès (Avril 2010). Cinq types de fromages ont été choisis pour le contrôle de la qualité:

- ✚ Fromage de lait pur de vache, noté (0 : 100);
- ✚ Fromage de lait pur de chèvre (100 : 0);
- ✚ Fromage mixte: 10 % du lait de vache et 90 % du lait de chèvre, noté (10 : 90);
- ✚ Fromage mixte: 25 % du lait de vache et 75 % du lait de chèvre, noté (25 : 75);
- ✚ Fromage mixte: 50 % du lait de vache et 50 % du lait de chèvre, noté (50 : 50).

Juste après la collecte, les fromages ont été immédiatement mis sous glace fondante dans une glacière. Arrivés au laboratoire, nous avons découpé les fromages en petites pièces de masse ($4 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$). Ces dernières sont séparées et placées dans des sachets en plastique. Les sachets sont placés dans un réfrigérateur maintenu à $4^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Généralement, cette température de 4°C correspond à la valeur optimale de conservation des aliments dans les réfrigérateurs [11]. Les échantillons de fromages purs sont analysés pendant 30 jours stockage. En moyenne, les analyses ont porté sur cinq échantillons pour les deux types de fromages purs et ce pendant les jours de stockage suivants: jour 1, 4, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 et 30. Parallèlement, nous avons mené une autre analyse, cette fois sur des fromages purs et sur des fromages de laits de vache et de chèvre pour définir le seuil de détection limite du système de nez électronique en constituant une base d'apprentissage relative au premier jour de conservation.

II.2.3. Contrôle de la qualité des fromages de laits de vache et de chèvre

Dans cette partie, nous voulons analyser les bases de données relatives à la caractérisation des fromages de laits de vache et de chèvre en fonction des jours d'échantillonnage. Cette étude est menée à l'aide du nez électronique à base des capteurs TGS dans le but de définir les états de fraîcheur des fromages. Deux techniques d'analyse de données ont été employées pour cette approche à savoir: l'ACP et les SVM.

II.2.3.1. Caractérisation de la matrice des capteurs

Pour chaque mesure, on fait sortir un échantillon du réfrigérateur et on le place dans un erlenmeyer de 50 mL. Puis, on ferme ce dernier avec un septum en plastique. L'échantillon est laissé pendant 20 minutes à une température ambiante enfermée dans cette cellule afin d'obtenir un équilibre entre les phases solide et vapeur et ainsi d'enrichir l'espace de tête. Lorsque l'équilibre est

atteint, le transfert de l'effluent s'opère: les composés volatils recueillis sont transférés le plus rapidement possible vers la matrice des capteurs. Le gaz azote pur avec un flux de 100 mL/min est utilisé comme gaz porteur de l'espace de tête vers la cellule de mesure.

Cette étude sera basée sur le comportement temporel des capteurs et plus précisément sur la réponse permanente ainsi que sur la réponse transitoire en fonction des jours. Ces réponses sont représentées par la conductance mesurée pendant 10 minutes. La caractérisation est répétée plusieurs fois par jour pour permettre de tester la reproductibilité des mesures et de créer une base d'apprentissage de taille suffisante.

La figure IV.9 présente la réponse de la matrice des cinq capteurs en fonction du temps pendant la première journée de stockage. D'après les réponses obtenues, nous constatons que la conductance de tous les capteurs augmente en fonction du temps. En plus, chaque type de fromage a une réponse caractéristique. En effet, le capteur TGS 825 est plus sensible aux composés volatils dégagés par le fromage de lait de vache (Figure IV.9 (a)) alors que c'est le capteur TGS 842 qui est le plus sensible dans le cas du fromage de lait de chèvre (Figure IV.9 (b)). Le fait que les conductances stabilisées enregistrées des capteurs en présence du fromage de lait de vache soient supérieures à celles enregistrées pour le fromage de lait de chèvre, mène à supposer que le fromage de lait de vache possède une odeur plus intense que celle du fromage de lait de chèvre.

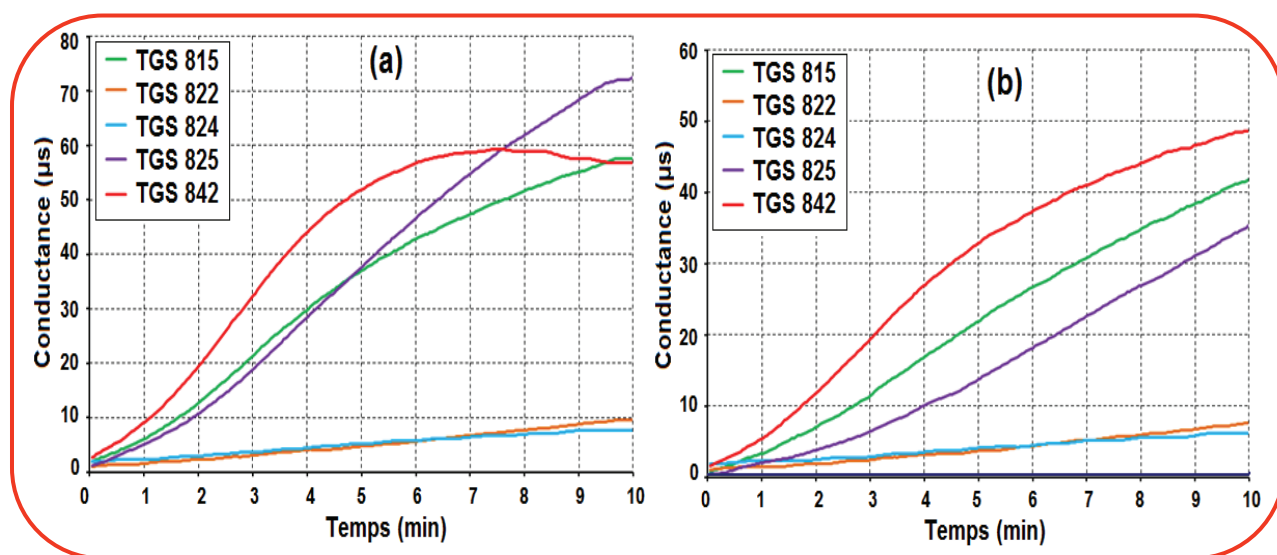


Figure IV.9: Réponse temporelle de la conductance des cinq capteurs en présence de (a) fromage de lait de vache et (b) fromage de lait de chèvre.

II.2.3.2. Evolution de la conductance stabilisée au cours des jours de stockage

Pour engendrer toutes les variations de la conductance stabilisée au cours des analyses, nous avons étudié son comportement en fonction des jours de stockage. La figure IV.10 illustre l'évolution de la conductance stabilisée des réponses des capteurs en présence des échantillons des

fromages de lait de vache et de chèvre. Pour ne pas encombrer le graphique, nous avons représenté l'évolution de la conductance stabilisée pour 3 durées de stockage: 1 jour, 18 jours et 30 jours. En passant d'un jour à l'autre, nous remarquons une augmentation continue de la conductance. Cela indique que la concentration des composés volatils, qui caractérisent les deux fromages purs, augmente avec le nombre de jours de stockage. On peut en déduire que les capteurs TGS 815, TGS 825 et TGS 842 permettent la discrimination des échantillons selon leur degré de fraîcheur des fromages. On peut noter également que le capteur TGS 822 et TGS 824 représentent une sensibilité plus faible par rapport aux autres capteurs.

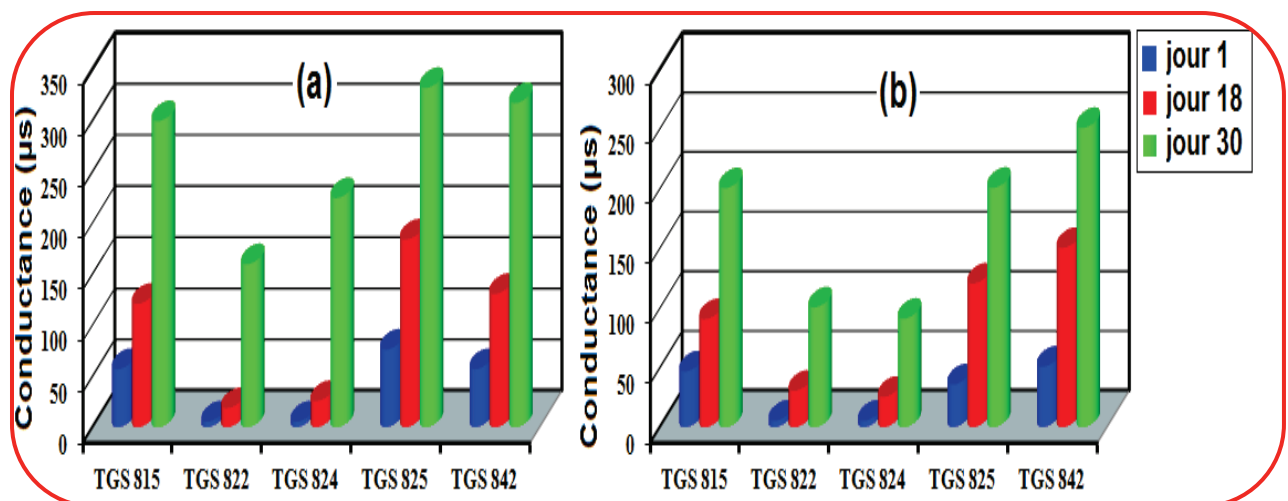


Figure IV.10: Evolution de la conductance stabilisée en fonction des jours de stockage.

En conclusion, l'évolution du comportement de la conductance stabilisée des capteurs peut être utilisée comme des indicateurs pour évaluer la fraîcheur des fromages de lait de vache et de chèvre.

II.2.3.3. Organisation de la base de données

Le choix des variables contrôle le taux des informations fournies au classifieur lors de sa construction. Enrichir un modèle avec des variables supplémentaires peut augmenter son taux de réussite, ou au contraire compliquer inutilement le modèle. Dans cette application, nous avons choisi deux variables caractéristiques pour l'analyse des données [13]:

- ✚ G_s : la conductance stabilisée calculée durant la dernière minute de mesure.
- ✚ A : l'aire de la surface comprise entre 2 et 8 minutes (calculée par la méthode du trapèze).

L'ensemble de données extraites de la réponse des capteurs a été organisé dans une matrice rectangulaire sous forme d'une base de données. Pour chaque mesure, nous avons extrait 10 variables caractéristiques de la réponse temporelle des capteurs. La taille de la matrice de données est donc (55 mesures \times 10 variables).

II.2.3.4. Discrimination en fonction des jours de stockage par l'ACP

Comme les variables extraites pour cette analyse sont d'origine différente, nous avons effectué une normalisation des bases de données autour de leur origine pour éliminer l'effet d'échelle. Ensuite, nous avons appliqué l'ACP pour définir l'état de fraîcheur des fromages de laits de vache et de chèvre.

II.2.3.4.1. Fromage de lait de vache

La représentation des individus de la base d'apprentissage du fromage de lait de vache nous permet alors d'apprécier les ressemblances et les différences entre les mesures effectuées. Sur la figure IV.11 nous pouvons évaluer les fortes différences entre les mesures effectuées sur les fromages frais et ceux ayant séjourné pendant plus de temps au frais. L'ACP permet alors de regrouper les données ayant des caractéristiques similaires ou très proches, c'est-à-dire de montrer la corrélation entre les données issues d'un même espace de tête.

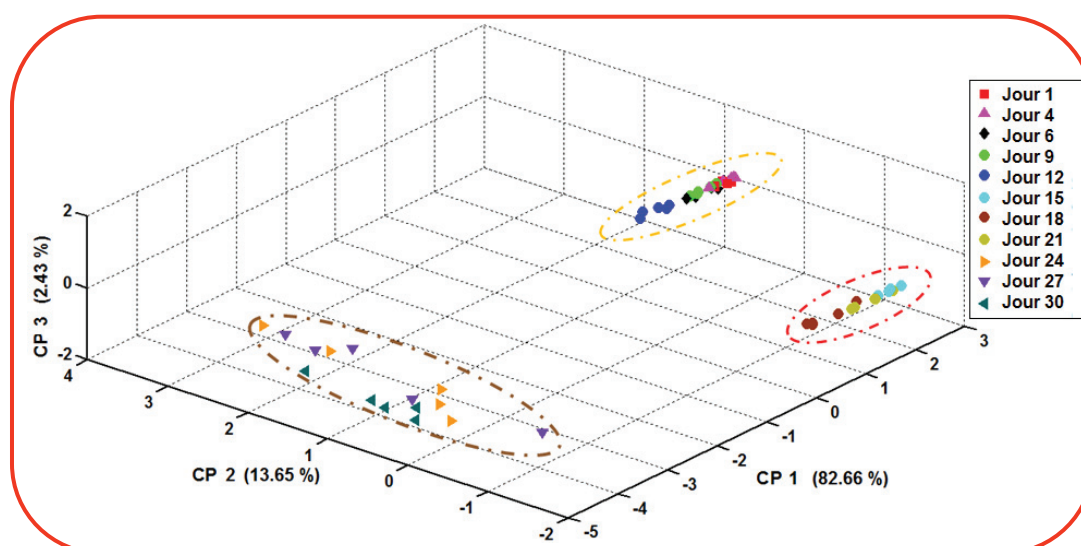


Figure IV.11: Résultat de l'ACP pour les 30 jours de stockage du fromage de lait de vache.

Sur la figure IV.11 nous remarquons que les individus de la première journée sont très proches de ceux des jours 4, 6, 9 et 12. Nous remarquons également que ces individus sont bien corrélés entre eux. Les fromages de ces jours présentent le même état de fraîcheur (fromages frais). En ce qui concerne les individus des jours 15, 18 et 21, ils sont très proches et ayant presque le même ordre de dispersion autour de leur centre de gravité. Ces fromages ont déjà commencé à voir leur état de fraîcheur se dégrader, nous pouvons dire qu'ils ont un état de fraîcheur moyenne. Cependant, les individus des jours 24, 27 et 30 sont très dispersés et présentent aussi un léger chevauchement. A fortiori, cet état correspondra à un fromage périmé. Ainsi, trois états de la fraîcheur peuvent être facilement distingués durant les 30 jours de conservation pour le fromage de lait de vache.

Sur la première CP, nous remarquons que l'ordre de regroupement des individus est en bonne corrélation avec l'augmentation des jours de conservation. En effet, 82,66% de la variance est représentée sur cet axe ce qui permet de discriminer principalement entre le fromage frais et périmé. Même s'il y a seulement 13,65% de la variance sur la deuxième CP, elle contribue essentiellement à la séparation du fromage frais et de qualité moyenne. La troisième CP ne représente que 2,43% de la variance, mais elle assure un très fort regroupement des individus du fromage.

II.2.3.4.2. Fromage de lait de chèvre

L'ACP a été appliquée à la base de données élaborée lors de la phase de caractérisation des cinq capteurs en présence du fromage de lait de chèvre. La figure IV.12 représente la projection des individus sur les trois premières composantes principales CP1, CP2 et CP3. Ces trois composantes principales représentent collectivement 96,11% des informations contenues dans la base des données et sont celles qui permettent de visualiser le mieux l'organisation des individus. Ceux-ci sont bien séparés et organisés en trois groupes correspondant à leurs jours de mesures. Nous remarquons bien que les individus correspondants aux jours 1, 4, 6, 9, 12 et 15 sont projetés très proches les uns des autres. Nous pouvons dire que le fromage de lait de chèvre conservé jusqu'à la 15^{ème} journée au réfrigérateur présente des caractéristiques de qualité très proches de celui qui date des premiers jours de conservation. Nous observons un regroupement des jours 18 et 21 formant ainsi une seule classe qui peut être attribuée à un fromage de qualité moyenne. Par contre, au-delà du jour 21, les échantillons de fromage forment une classe dite périmée où ils deviennent inconsommables.

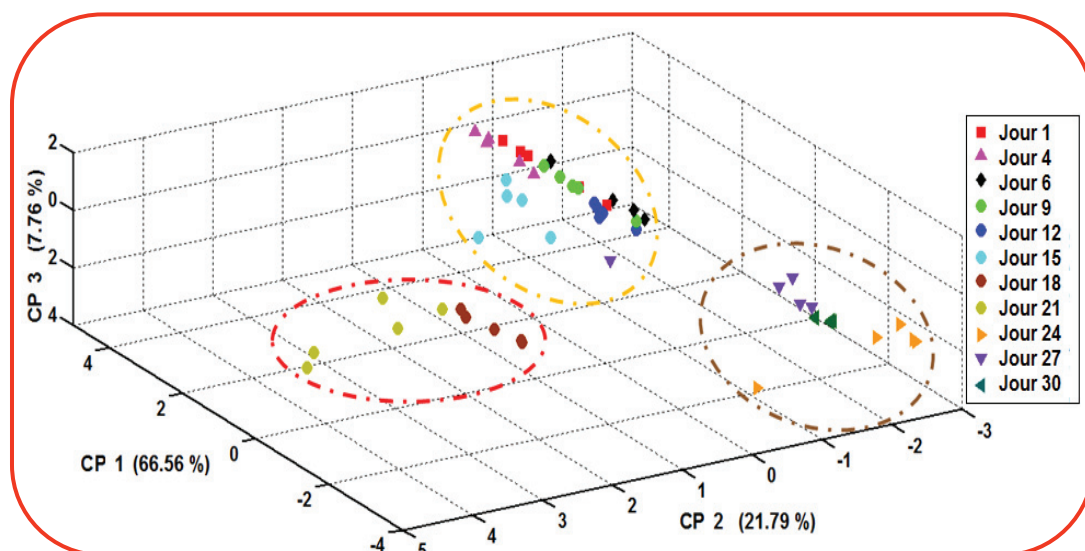


Figure IV.12: Résultat de l'ACP pour les 30 jours de stockage du fromage de lait de chèvre.

Sur le premier axe principal (66,65%), nous remarquons que l'ordre de regroupement des échantillons suit un ordre en parfaite corrélation avec l'évolution des jours de stockage. En effet, cet axe permet de distinguer les différents états de la fraîcheur du fromage. Sur le deuxième axe

principal (21,79%), une bonne discrimination des trois états de la qualité du fromage peut être constatée sans aucune corrélation avec l'augmentation des jours stockage. Le troisième axe principal (7,76%) garantit, quant à lui, un très fort regroupement des individus du fromage.

Comme dans le cas du fromage de lait de vache, trois états de la fraîcheur peuvent être facilement distingués durant les 30 jours de conservation pour le fromage de lait de chèvre. Ceci peut être dû à deux raisons principales: la première est la plus importante due à l'apparition de nouvelles substances volatiles dans l'espace de tête des échantillons en fonction du vieillissement des fromages de lait de vache et de chèvre et la deuxième peut être due aux faibles fluctuations des grandeurs climatiques telles que la température et l'humidité.

A noter que la seule différence entre le fromage de lait de vache et de chèvre se manifeste à partir de la 15^{ème} journée de stockage où le fromage est considéré comme frais pour le cas du lait de chèvre alors qu'il est de qualité moyenne pour le lait de vache. On peut conclure que le fromage de lait de chèvre ne développe pas assez de bactéries au cours de ces premiers jours de stockage ce qui garantit un état de fraîcheur d'environ 15 jours de conservation par rapport au fromage de lait de vache (12 jours de conservation).

II.2.3.5. Classification en fonction des jours de stockage par les SVM

SVM est une méthode de classification supervisée, où le choix des groupes de données d'apprentissage se fait a priori. A travers cette méthode, nous cherchons donc à développer une règle de décision fiable pour la discrimination et l'identification des trois états de consommation des deux types de fromages qui viennent d'être définis par l'ACP: frais, moyen et périmé.

Afin de développer un modèle de classification robuste et fiable, nous avons testé plusieurs paramètres caractéristiques du modèle: fonctions kernels et valeurs de régulation C. La fonction kernel polynomial d'ordre 2 est celle qui a donné lieu à un très bon taux de classification. De même, la valeur optimale de régulation C choisie pour ce modèle est la valeur 10. Cette dernière est optimisée en évaluant la performance du modèle à la classification. Par ailleurs, pour évaluer sa performance, nous avons utilisé la validation croisée dite « Leave-One-Out ».

Un très bon taux de succès a été obtenu pour la discrimination entre les deux états de fraîcheur des fromages de lait de vache et de chèvre (98,18%) [13]. Dans les deux cas, une seule erreur de reclassement a été observée. Pour le fromage de lait de vache (Tableau IV.4), une mesure qui appartenait a priori à la classe de la fraîcheur moyenne a été reclassée dans l'état frais. Une mesure de reclassement a migré de la classe du fromage de lait de chèvre périmé à celle de frais (Tableau IV.5).

Tableau IV.4: Matrice de confusion pour l'identification des trois états de fraîcheur de fromage de lait de vache par les SVM.

Etat de la fraîcheur du fromage de lait de vache		Classes des données a posteriori		
		Fraîche	Moyenne	Périmée
Affectation a priori	Frais	25		
	Moyen	1	14	
	Périmé			15

Tableau IV.5: Matrice de confusion pour l'identification des trois états de fraîcheur de fromage de lait de chèvre par les SVM.

Etat de la fraîcheur du fromage de lait de chèvre		Classes des données a posteriori		
		Fraîche	Moyenne	Périmée
Affectation a priori	Frais	30		
	Moyen		10	
	Périmé	1		14

II.2.4. Détection de l'adultération dans les fromages frais

La discrimination entre différents types de fromages présente un intérêt important et surtout pour la lutte contre les fraudes. Afin de caractériser ces produits au frais, nous avons effectué une série d'expérimentations au cours de la première journée de conservation avec le nez électronique. Les échantillons de cinq types de fromages utilisés sont: 100:0, 10:90, 25:75, 50:50 et 0:100 (lait bovin : lait caprin).

La figure IV.13 illustre la variation des réponses du capteur TGS 842 en fonction des différents fromages testés. On remarque que la durée de la phase transitoire est importante alors que la phase de stabilisation n'est obtenue qu'à la fin de la mesure (10 minutes). Ce comportement est presque similaire pour tous les capteurs. La valeur de la conductance stabilisée peut être utilisée comme un indicateur préliminaire de distinction entre les cinq types de fromages étudiés. Cette différence est liée aux concentrations des volatiles dégagés par chaque produit. Ainsi, nous avons constitué une base de données composée des associations de deux variables représentatives: la conductance stabilisée et l'aire de la surface comprise entre 2 et 8 minutes de la mesure.

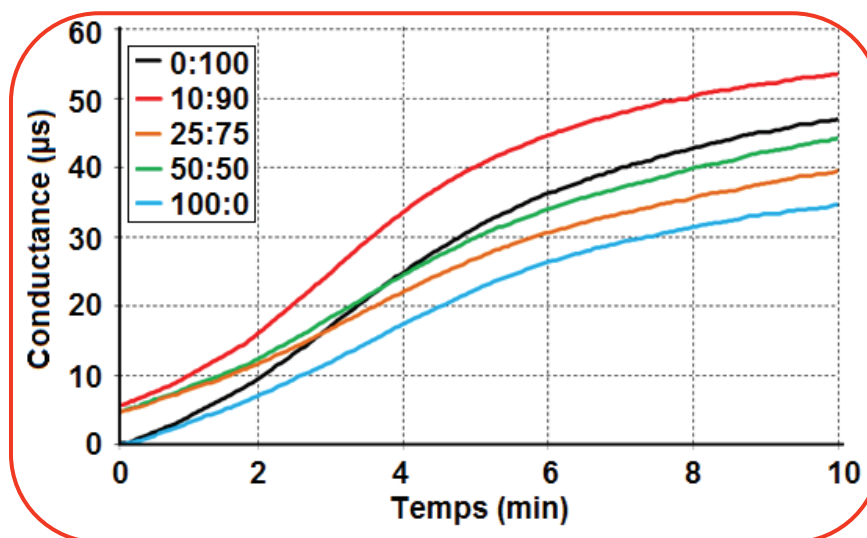


Figure IV.13: Réponse temporelle de la conductance du capteur TGS 842 en présence des cinq types de fromages frais.

Pour détecter l'adultération dans le fromage frais, nous avons effectué deux analyses. Dans un premier temps, nous voulions savoir si le nez électronique est capable de distinguer entre le fromage adultéré et les fromages purs [14]. La seconde analyse se veut très approfondie dans la mesure où on examinera à quel seuil de détection le nez électronique réussira à identifier le pourcentage de fromage adultéré [15].

II.2.4.1. Identification du fromage adultéré

Pour fournir une représentation simple de l'ensemble des individus de la base de données des fromages purs et fraudés, nous avons utilisé l'ACP qui va permettre de déterminer la capacité du système expérimental à discriminer entre les trois types de fromages: fromage de lait de chèvre, fromage de lait de vache et leur mélange (ajout de 10, 25 et 50% de lait de vache dans le lait de chèvre).

La figure IV.14 montre la projection par l'ACP sur les trois premières CP de l'ensemble des mesures effectuées par le système de nez électronique sous l'espace de tête des trois types de fromages. Avec les trois premières CP, 96,83% de l'information contenue dans la base de données est représentée. Nous remarquons que les trois groupes de fromages sont bien séparés et les observations au sein du même groupe sont assez regroupées. En effet, une discrimination parfaite entre l'espace de tête des fromages purs et ceux mélangés a été démontrée. Le fait que le fromage adultéré est bien séparé des fromages purs peut être lié soit à la génération de différents composés volatils non présents dans le cas purs, soit à l'augmentation ou la diminution de la teneur de l'espace de tête adultéré. Ainsi, l'ACP nous a permis de bien distinguer le fromage mélangé sans se préoccuper du pourcentage de lait ajouté.

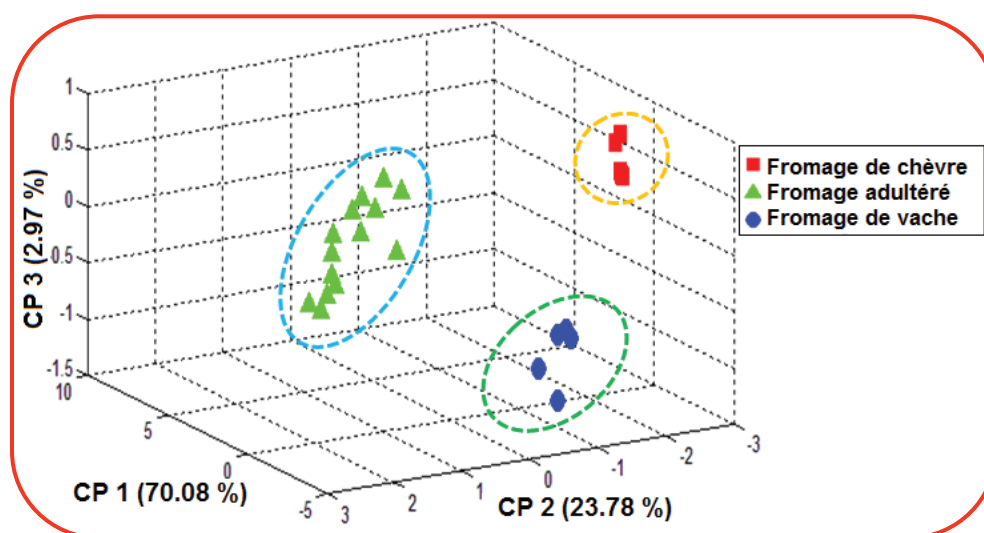


Figure IV.14: Discrimination du fromage mélangé par l'ACP.

II.2.4.2. Détermination du pourcentage de mélange de fromage de vache et de chèvre

Certes, discriminer un fromage adultéré est l'un des objectifs primordiaux du contrôle de la qualité. Toutefois, la détermination des origines ou des additifs qui ont favorisé la préparation du fromage adultéré est d'une importance considérable pour mener une étude tout à fait complète. Dans cet objectif, nous avons utilisé le dispositif de nez électronique pour déterminer le pourcentage exact de fromage de lait de vache ajouté au lait de chèvre pour préparer un fromage adultéré. En d'autres termes, nous allons étudier le seuil de détection de la fraude par le dispositif de nez électronique en analysant cinq types de fromages ayant des pourcentages différents de laits de vache et de chèvre. L'expérimentation s'est déroulée au cours de la première journée de stockage et a concerné un lot de 24 échantillons des fromages conservés à 4°C. Deux techniques d'analyses multivariées ont été utilisées pour cette approche à savoir: l'ACP et l'ADL.

L'ACP a donné lieu à la répartition des données des cinq types de fromages dans un espace en 3D (Figure IV.15). Avec les trois premières composantes, 96,16 % de l'information contenue dans la base de données est retenue. Ainsi, cette représentation des individus nous permet de déceler les similarités et les différences entre les mesures effectuées. Outre cela, nous pouvons apprécier les fortes différences entre les mesures effectuées sur l'espace de tête des cinq types de fromages. En effet, cinq groupes apparaissent clairement sur cette représentation. On remarque également que la position de chaque groupe n'est pas aléatoire, elle suit un ordre bien défini (sens inverse des aiguilles d'une montre) en fonction de l'ajout de lait de vache au lait de chèvre. Ce résultat est très important dans la mesure où on pourra estimer les pourcentages de laits de vache et de chèvre utilisés pour préparer le fromage.

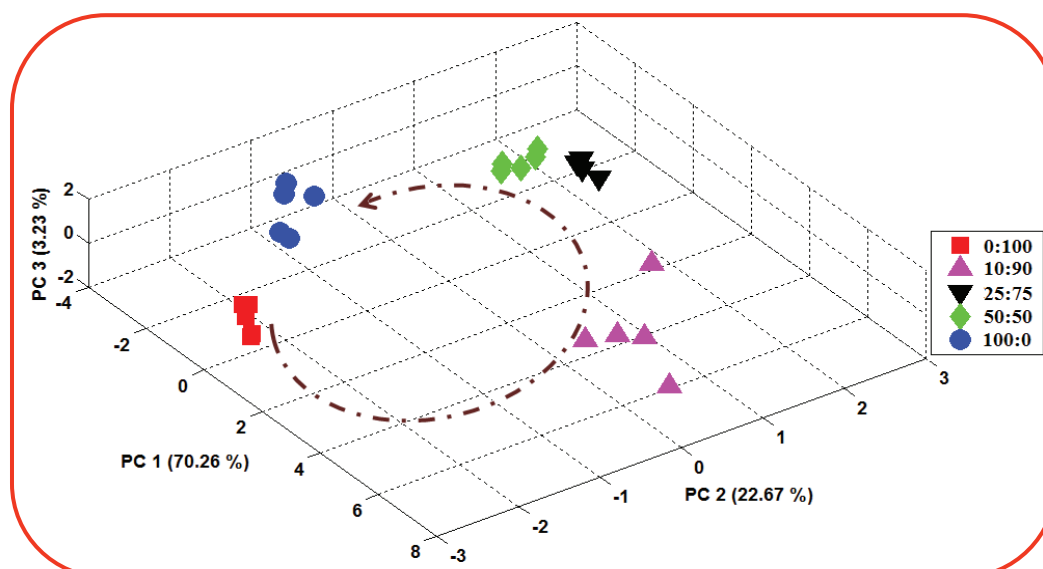


Figure IV.15: Classification du fromage en fonction des pourcentages de laits de vache et chèvre par l'ACP.

Ces résultats doivent être validés à l'aide d'une méthode supervisée, qui donnera un taux de succès de classification. Les résultats obtenus à l'aide de l'ACP nous ont permis de faire la discrimination entre les cinq groupes de fromages. L'utilisation de 2 paramètres représentatifs sur les 24 mesures nous a donné un bon classement selon le type de fromage. Nous avons voulu valider ce résultat à l'aide de l'ADL qui peut également être interprétée comme une ACP sur l'ensemble des k barycentres des classes prédéfinies.

II.2.4.3. Validation par l'ADL

L'examen visuel de la projection des groupes sur les deux premiers axes factoriels permet de contrôler la séparation des groupes étudiés. La figure IV.16 représente le résultat de discrimination des échantillons de fromage en utilisant l'ADL pour la première journée de conservation. Nous remarquons une nette discrimination entre les différentes classes représentant les cinq pourcentages de laits de vache et de chèvre. Dans cette figure, soit environ 98,50 % de la variance totale des données est représentée. La première fonction (DF1) et la seconde (DF2) représentaient 96,30 % et 2,20 % de la variance, respectivement. Deux conclusions peuvent être tirées de cette représentation: la première indique que DF1 discrimine les fromages purs et adultérés. Elle indique précisément que les fromages purs sont situés dans le sens négatif de l'axe DF1 alors que les fromages adultérés s'orientent vers le sens positif. La deuxième conclusion concerne la contribution de l'axe DF2 dans la discrimination, d'une part, des fromages purs de vache (0 : 100) et chèvre (100 : 0) et d'autre part, la discrimination entre les trois pourcentages de fromage de laits de vache et de chèvre, notamment, 10 : 90, 25 : 75 et 50 : 50 (lait bovin : lait caprin). Enfin, comme dans l'ACP, l'emplacement de chaque groupe suit un ordre bien défini (cette fois dans le sens des aiguilles d'une montre) et ceci en fonction du pourcentage de l'ajout de lait de vache au lait de chèvre.

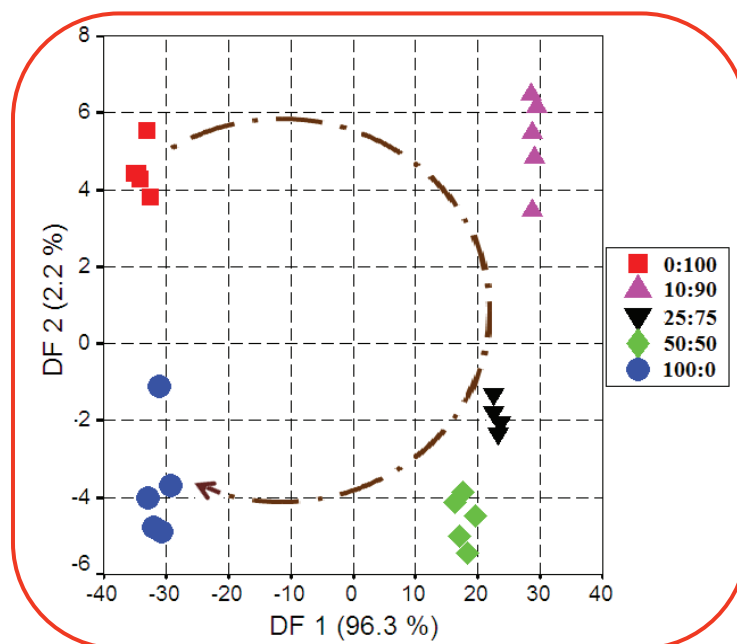


Figure IV.16: Classification du fromage en fonction des pourcentages de laits de vache et chèvre par l'ADL.

Pour l'évaluation de la performance du classifieur ADL, nous avons utilisé la technique de la validation croisée par élimination. Ainsi, nous avons pu obtenir 91,66 % de taux de réussite pour l'identification des pourcentages de laits utilisés pour la préparation du fromage. Le tableau IV.6 représente la matrice de confusion du système de reconnaissance des fromages à différents pourcentages de laits de vache et de chèvre. Les valeurs de la diagonale correspondent aux données correctement classifiées. Deux mesures se retrouvent mal classées: une mesure qui appartient a priori à la classe 10 : 90 a été classée dans la classe 25 : 75 et une mesure qui appartient à la classe 50 : 50 a été classée dans la classe 25 : 75.

Tableau IV.6: Matrice de confusion pour l'identification des pourcentages de laits de vache et de chèvre utilisés pour la préparation du fromage.

Classes		Classes des données a posteriori				
		0 : 100	10 : 90	25 : 75	50 : 50	100 : 0
Affectation a priori	0 : 100	5				
	10 : 90		4	1		
	25 : 75			4		
	50 : 50			1	4	
	100 : 0					5

Ces résultats montrent la puissance du nez électronique non seulement pour l'identification du fromage adultéré, mais aussi pour la détermination du pourcentage de mélange des laits de vache et de chèvre.

II.2.5. Récapitulatif

Dans cette deuxième application, nous avons présenté les résultats obtenus de la caractérisation des fromages de lait de vache, de chèvre et de leur mélange à différents pourcentages par le nez électronique.

Dans un premier lieu, nous avons montré que la conductance stabilisée des cinq capteurs TGS évolue en fonction des 30 jours de stockage des fromages de lait de vache et de chèvre conservés à 4 °C au réfrigérateur. En choisissant seulement deux variables de la réponse des capteurs, nous avons pu déterminer trois états de fraîcheur de ces fromages à l'aide de l'ACP: frais (du jour 1 à 12), moyen (du jour 15 à 21) et périmé (du jour 24 à 30) pour le fromage de lait de vache alors que pour le fromage de lait de chèvre, on trouve le frais (du jour 1 à 15), moyen (du jour 18 à 21) et périmé (du jour 24 à 30). Les classes ainsi obtenues ont été analysées par SVM qui atteint 98,18 % de taux de réussite pour l'identification des trois états de fraîcheurs pour les deux fromages purs.

La deuxième étude a concerné la discrimination entre le fromage de lait de vache, le fromage de lait chèvre et le fromage adultéré qui a été préparé à partir de différents pourcentages de laits de vache et de chèvre (10 : 90, 25 : 75 et 50 : 50 (lait bovin : lait caprin)). À ce propos, l'ACP nous a permis de bien distinguer entre les trois types de fromages avec 96,83% de la variabilité exprimée. Ainsi, ces résultats montrent que le nez électronique arrive à reconnaître le fromage fraudé sans se préoccuper du pourcentage de lait de vache ajouté.

Enfin, nous avons démontré la capacité du nez électronique pour identifier le pourcentage de la combinaison des laits de vache et de chèvre utilisé pour constituer le fromage adultéré. A travers les résultats de l'ACP, 96,16 % de l'information contenue dans la base de données a été retenue et une parfaite discrimination a été démontrée. Ce résultat est validé par l'ADL avec une variance de 98,50% et un taux de réussite de 91,66% pour l'identification. Les représentations graphiques de l'ACP et l'ADL vont ainsi permettre d'estimer le pourcentage de l'ajout de lait de vache au lait de chèvre en fonction des coordonnées du fromage à analyser.

II.3. Discrimination des eaux potables et usées

Dans les dernières années, les applications des nez électroniques dans le domaine de la sécurité alimentaire n'ont pas cessé de croître et de se diversifier. Leur emploi dans le contrôle de la qualité des produits agroalimentaires émanant des odeurs connaît souvent du succès. Des produits naturels et d'une importance cruciale dégageant moins d'odeurs ne font pas exception pour l'emploi des dispositifs de nez électroniques: les eaux potables et les eaux usées.

II.3.1. Objectif de l'étude

Beaucoup d'efforts ont été déployés pour comprendre le phénomène des goûts et des odeurs dans l'eau potable. Ceux-ci ont fait l'objet de plusieurs recherches dans les deux dernières décennies. Ces recherches ont notamment porté sur les microorganismes causant les odeurs et les saveurs, les molécules responsables et le lien de causalité entre la présence de ces microorganismes et les sens olfactifs [16]. En effet, les origines naturelles des goûts et des odeurs de l'eau sont: a) la croissance des microorganismes qui libèrent certaines substances odorantes; b) les produits de décomposition de ces microorganismes lorsqu'ils sont morts, ou de feuilles, d'herbes ou de végétaux aquatiques contenus dans les réservoirs; c) la croissance de microorganismes, de moisissures ou de champignons dans les boues, et enfin d) la réduction des sulfates en sulfures dans les eaux exemptes d'oxygène. A cette liste peuvent être ajoutés certains composés présents dans les eaux usées et, surtout, dans les déchets industriels que l'on rejette dans les eaux naturelles [17].

L'objectif de cette étude est d'utiliser le nez électronique pour discriminer entre les eaux potables (eaux minérales, eau de source, eau de robinet et eau gazeuse) et les eaux urbaines usées. Dans la même étude, nous discuterons la capacité du nez électronique à identifier les eaux potables. Vu la complexité de cette application, des méthodes multivariées supervisées et non supervisées, à caractère linéaire et non linéaires ont été déployées pour développer les modèles de classification.

II.3.2. Origine des échantillons

L'expérimentation a porté sur huit types d'eaux: 4 eaux minérales (Sidi Ali, Sidi Harazem, Aïn Soltane, Aïn Atlas), Aïn Zouawak qui est une source naturelle localisée à 5 kilomètres sur la route de Sidi Kacem, Oulmès (eau gazeuse du commerce), eau de robinet (eau de ville commercialisée par la régie de distribution d'eau de Meknès RADEM, et enfin l'eau de Oued Bourouh (eau usée urbaine qui est utilisée par les riverains pour l'irrigation des potagers).

Chaque variété d'eau a été conservée au frais à une température de $4 \pm 0,5$ °C. Avant de commencer les mesures, un échantillon de 20 ml d'eau est placé dans un erlenmeyer de 50 ml, et maintenu à une température de $25 \pm 0,5$ °C pendant un temps de génération de l'espace de tête de 10 min. Lorsque l'équilibre est atteint, le transfert de l'effluent s'opère: les composés volatils recueillis sont transférés le plus rapidement possible vers la matrice des capteurs. Le gaz azote pur avec un débit de 100 mL/min est utilisé comme gaz vecteur de l'espace de tête vers la cellule de mesure.

II.3.3. Réponse temporelle des capteurs de type TGS

Une étude de caractérisation, par utilisation d'un nez électronique basé sur une matrice de 5 capteurs de type TGS, a été effectuée sur différentes variétés d'eaux. La figure IV.17 représente la

réponse du capteur TGS 842 pour l'ensemble des eaux testées. Ce graphe traduit les variations de la conductance en fonction du temps d'exposition. On remarque que la durée de la phase transitoire est importante alors que la phase de stabilisation n'est obtenue qu'à la fin de la mesure (10 minutes). Ce comportement est presque similaire pour tous les capteurs. La valeur de la conductance stabilisée ne peut pas être utilisée comme un indicateur de distinction entre les eaux potables étudiées alors qu'elle l'est pour l'eau usée "Oued Bourouh" [18].

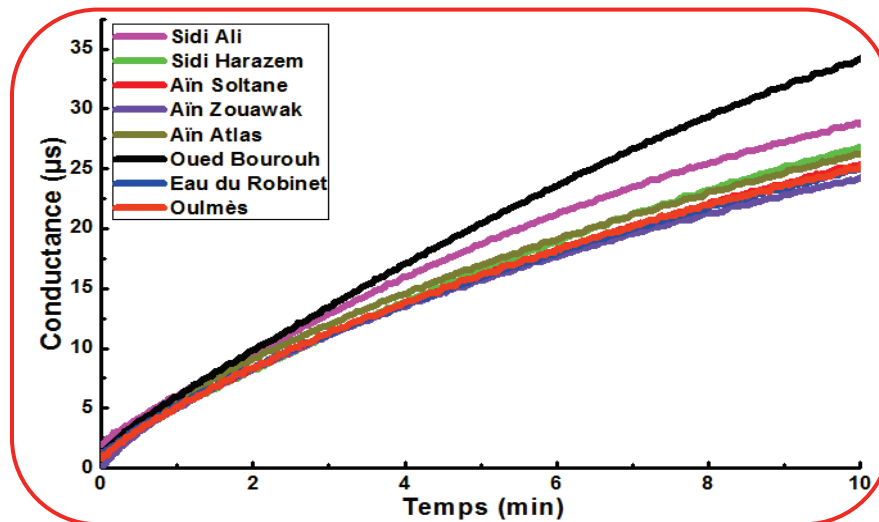


Figure IV.17: Réponse du capteur TGS 842 en présence des différentes variétés d'eaux.

Nous avons remarqué également que les courbes de réponses des autres capteurs présentent un comportement similaire pour l'ensemble des eaux testées à l'exception de l'échantillon provenant de "Oued Bourouh".

II.3.4. Variables caractéristiques de la réponse temporelle des capteurs

L'analyse des courbes de la réponse temporelle des capteurs a révélé un comportement dynamique similaire au départ mais les conductances stabilisées sont à peine différenciées. C'est d'ailleurs ce constat qui nous a poussé à choisir deux variables explicatives pour mener l'analyse des données.

- ✚ G_s : la conductance stabilisée de la réponse du capteur calculée durant la dernière minute de mesure;
- ✚ (dG/dt) : la pente de la conductance prise durant la phase dynamique de la courbe dans l'intervalle [2-7 min].

L'ensemble de ces données est consigné dans une matrice rectangulaire sous forme d'une base de données. Nous avons caractérisé 10 échantillons par variété d'eau, la taille de la matrice de données est donc (80 mesures \times 10 variables).

II.3.5. Représentations radiales de la conductance stabilisée des capteurs

L'allure de la réponse temporelle des capteurs n'étant pas différente en fonction des eaux potables et usées, nous approfondissons l'observation de ces réponses en utilisant les représentations radiales. La représentation radiale se base sur une comparaison de surfaces des différentes variables sur lesquelles nous appliquerons cette représentation. Afin de réaliser ces représentations, nous avons utilisé la conductance stabilisée pour les huit variétés d'eaux, ce qui a conduit aux représentations de la figure IV.18.

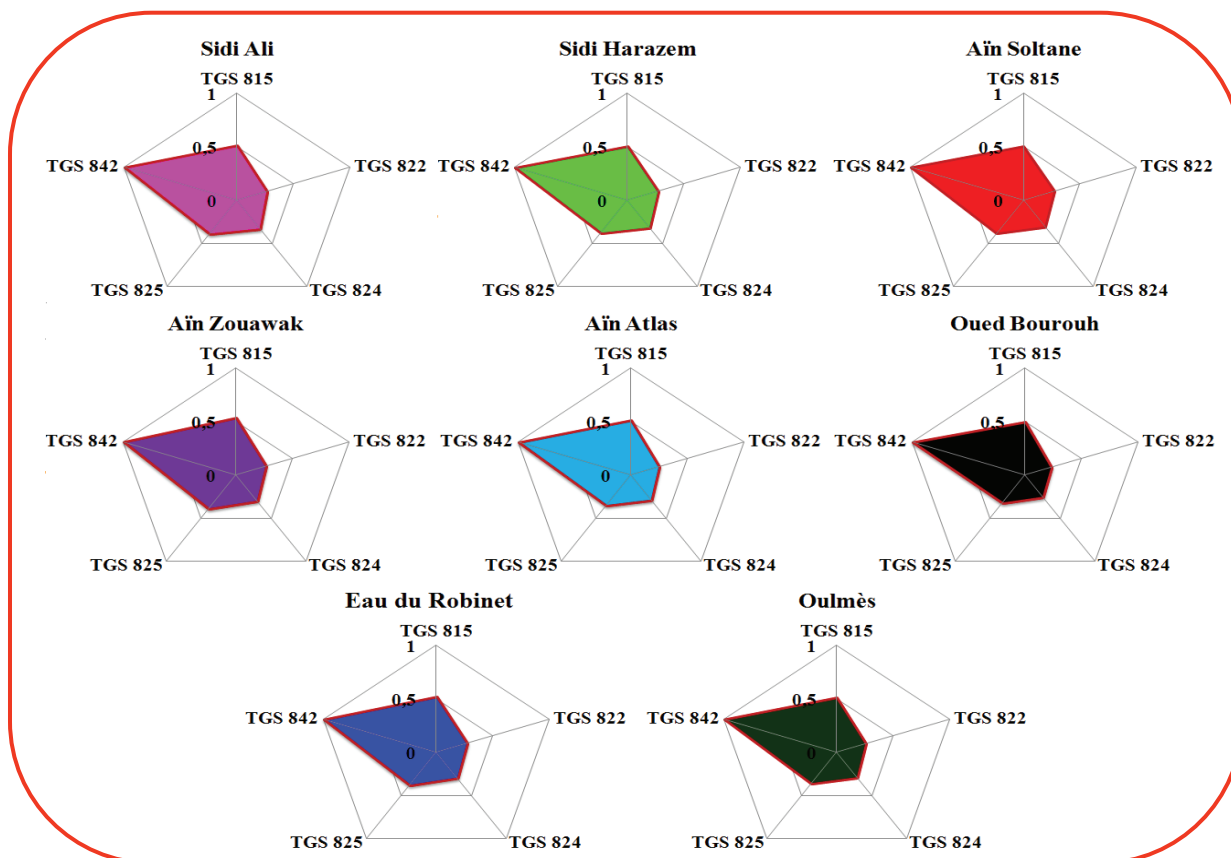


Figure IV. 18: Représentations radiales de la conductance stabilisée pour les 8 variétés d'eaux.

Compte tenu de ces représentations, il est difficile de distinguer entre les différentes variétés d'eaux vue que la conductance stabilisée des réponses des capteurs est très semblable pour l'ensemble des eaux. Ceci montre la limitation du dispositif du nez électronique à l'analyse en milieu liquide du fait que les échantillons à analyser sont pratiquement inodores à l'exception de l'eau de Oued Bourouh qui contient des microorganismes favorisant le dégagement des odeurs.

II.3.6. Discrimination des eaux potables et usées par l'ACP

Avant d'appliquer l'ACP sur la base de données, nous avons normalisé, dans un premier temps, les données autour de leur origine. Ensuite, nous avons appliqué l'ACP à la matrice de données d'apprentissage afin de réduire la dimension de l'espace de représentation, généralement à

un espace de dimension deux ou trois. Les meilleurs résultats d'ACP sont obtenus en utilisant seulement deux variables à savoir la conductance stabilisée et la pente. Les résultats obtenus montrent que les trois premières composantes principales représentent collectivement 86.96% de l'information contenue dans la base de données (Tableau IV.7).

Tableau IV.7: Valeurs propres et variances cumulées des composantes principales obtenues.

Composantes principales	Valeurs propres	Variances (%)	Variance cumulées (%)
1	58,51	5.85	58,51
2	22,00	2.20	80,51
3	6,45	0,64	86,96
4	5,45	0,54	92,41
⋮	⋮	⋮	⋮
10	0,6303	0,06	100

La figure IV.19 représente les résultats obtenus par l'ACP pour l'ensemble des données issues du nez électronique. Nous remarquons que les individus des eaux minérales sont très proches de ceux des eaux de source, de robinet et de l'eau gazeuse; elles sont bien corrélées entre elles. Ainsi, ces résultats montrent une nette discrimination entre les eaux potables (eaux minérales, eau de source, de robinet et eau gazeuse) et l'eau usée urbaine (Oued Bourouh). Ce résultat s'avère logique dans le sens où les eaux potables ne dégagent pas assez d'odeurs, par contre l'eau usée urbaine est dominée par un arsenal de bactéries créant ainsi une mauvaise odeur.

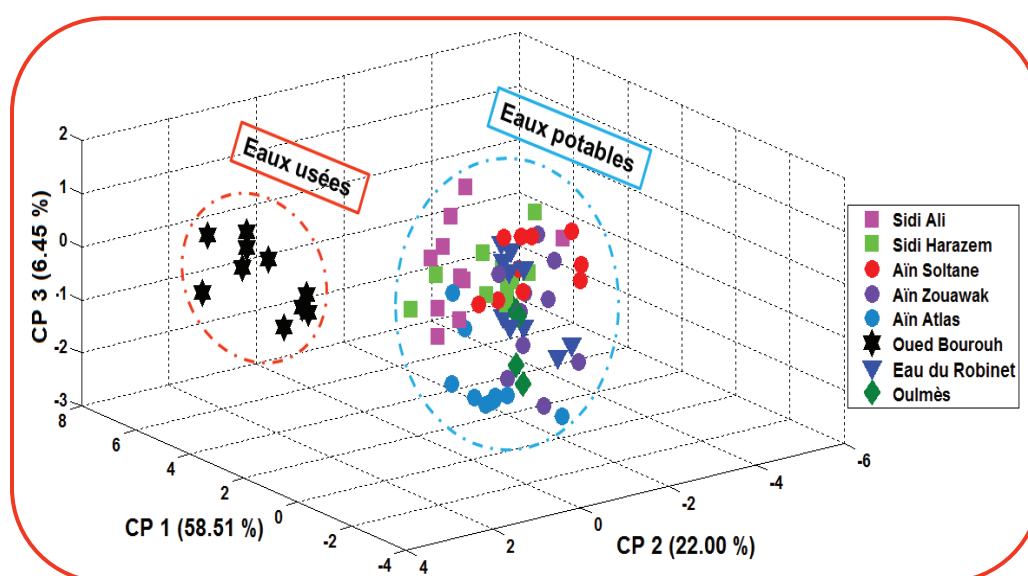


Figure IV.19: Résultats de l'ACP pour les 8 variétés d'eaux par le nez électronique.

Nous pouvons dire que ces résultats sont très satisfaisants si on se contente d'une analyse qualitative des eaux potables et des eaux usées. Toutefois, ils peuvent être un angle de vue des limitations du nez électronique dans le sens où il n'arrive pas à discriminer l'ensemble des eaux testées. Pour confirmer cette hypothèse, nous n'allons pas nous limiter qu'à une méthode non supervisée comme l'ACP, mais nous allons opter pour une méthode supervisée notamment l'ADL.

II.3.7. Classification des eaux potables et usées par l'ADL

L'ADL part de la connaissance de la partition en classes des individus de la "population" des eaux et cherche les combinaisons linéaires des variables décrivant les individus qui conduisent à la meilleure discrimination entre les classes des eaux. Les deux fonctions les plus discriminantes ont été recherchées pour la base de données des eaux et ont été utilisées comme les deux axes définissant un espace de projection des données. Les variables utilisées pour la classification sont les caractéristiques qui ont déjà servi pour l'ACP, à savoir la conductance stabilisée et la pente. Les projections des échantillons des eaux potables et usées sur les deux axes discriminants sont présentées sur la figure IV.20. Nous pouvons apprécier les fortes différences entre les deux classes observées: les eaux potables (eaux minérales, eau de source, de robinet et eau gazeuse) et l'eau usée urbaine (Oued Bourouh). Nous pouvons voir que cette distinction est essentiellement révélée le long du premier axe discriminant qui exprime 54,20 % de la variance des données.

Même si la méthode d'analyse utilisée est supervisée, les résultats obtenus ne sont pas encourageants en termes de discrimination des variétés d'eau testées. Toujours selon ce même point de vue, on pourra supposer que les classes ne sont pas linéairement séparables dans l'espace de représentation de l'ACP tout comme l'ADL. Par conséquent, nous allons opter pour le PMC qui permet la prise en compte de la non-linéarité des réponses des capteurs à oxydes métalliques.

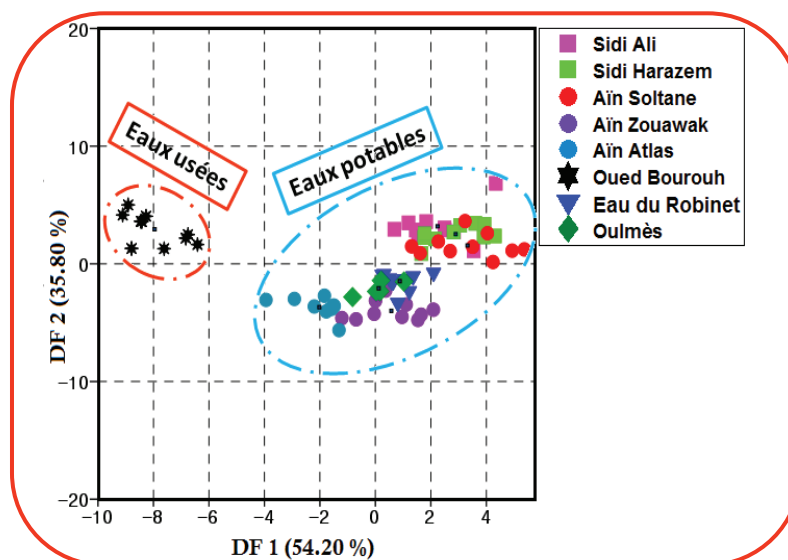


Figure IV.20: Classification des eaux potables et usées par l'ADL de la base des données du nez électronique.

II.3.8. Identification des eaux par les RNA de type PMC

L'utilisation des réseaux de neurones comprend deux étapes. La première étape est la construction d'un modèle de classification. Dans la deuxième étape, on valide ce modèle soit par des nouvelles données soit par utilisation des données d'apprentissage. Ceci implique la division des données en deux jeux que nous appelons le jeu de données d'apprentissage et le jeu de données de validation. Pour la classification et l'identification des huit variétés d'eaux, les deux variables, la conductance stabilisée et la pente, sont utilisées. L'architecture du réseau de neurones choisie (PMC) utilise l'algorithme de rétro propagation du gradient pour ajuster ces poids. L'initialisation des poids au départ est aléatoire.

L'architecture donnant le meilleur résultat après de nombreux essais consiste en une couche d'entrée de 10 neurones correspondant aux variables de l'analyse, une couche cachée de 6 neurones à fonction d'activation de type sigmoïde et une couche de sortie avec 8 neurones, une pour chacune des eaux testées. En effet, La couche d'entrée collecte les variables d'entrée tandis que la couche de sortie produit les résultats. Les neurones de la couche cachée ont la capacité de traiter l'information reçue. Chaque neurone effectue deux opérations bien distinctes, à savoir une somme pondérée de ses entrées, suivie d'une transformation par la fonction d'activation non linéaire, continue et complètement dérivable. La mise en œuvre du réseau de neurones a été faite au moyen du logiciel Matlab. La méthode de validation que nous avons choisie est la validation croisée par élimination. Cette méthode a été utilisée comme une technique d'évaluation de la performance du réseau ainsi implanté pour la classification et l'identification des différents individus de la base de données. Un taux de classification relativement acceptable de 73,75 % a été obtenu par le réseau ainsi implanté pour la classification des huit variétés d'eaux. Le tableau IV.8 montre la matrice de confusion entre les différents individus de la base de données.

Tableau IV.8 : Matrice de confusion lors de la classification des huit variétés d'eaux par le réseau PMC.

Classes		Classes des données a posteriori							
		Sidi Ali	Sidi Harazem	Aïn Soltane	Aïn Zouawak	Aïn Atlas	Oued Bourouh	Eau de Robinet	Oulmès
Affectation a priori	Sidi Ali	8	2						
	Sidi Harazem	4	5	1					
	Aïn Soltane		5	5					
	Aïn Zouawak			1	6			2	1
	Aïn Atlas					8		2	
	Oued Bourouh						10		
	Eau de Robinet			1	1			8	
	Oulmès				1				9

Nous remarquons ainsi que 21 erreurs de classification ont été signalées. Elles correspondent aux individus hors la diagonale de la matrice de confusion. Par conséquent, on peut conclure que le nez électronique utilisé ne présente pas assez de sélectivité croisée permettant une bonne caractérisation des eaux testées. Néanmoins, il s'avère très efficace pour la classification des eaux potables et les eaux urbaines usées.

II.3.9. Récapitulatif

Une matrice de capteurs de types TGS couplée aux méthodes multivariées linéaires et non linéaires est utilisée pour discriminer entre les eaux potables (eaux minérales, eau de source, de robinet et une eau gazeuse) et l'eau usée urbaine (Oued Bourouh).

Nous avons donc défini des paramètres représentatifs des réponses de la matrice de capteurs, permettant une exploitation des données rapide et fiable, à l'aide de l'ACP, l'ADL, et les réseaux de neurones artificiels de type PMC. Il s'agit tout d'abord des paramètres déjà connus et exploités dans les travaux précédents de notre groupe, et dans la littérature, correspondant plutôt à la phase stabilisée de la réponse des capteurs et la pente de la partie dynamique.

L'ACP nous a permis de visualiser nettement les différences existant entre les eaux potables et usées. L'analyse supervisée par l'ADL a validé ce constat en discriminant, sur le premier axe factoriel, les deux grandes variétés d'eaux. Nous avons expliqué ces résultats du fait que l'eau usée urbaine est dominée par un arsenal de bactéries créant une mauvaise odeur ce qui n'est pas le cas pour les eaux potables. Par conséquent, le nez électronique n'arrive pas à discriminer l'ensemble des eaux étudiées. Pour surmonter cette limitation, nous avons opté pour le PMC qui tient compte du caractère non linéaire des réponses des capteurs TGS. Nous avons pu obtenir un taux de réussite de 75,73 %, ce qui était loin de nos attentes.

En conclusion, l'application du dispositif de nez électronique pour discriminer entre les eaux potables et usées est efficace, alors que nous n'avons pas pu obtenir des résultats significatifs surtout en ce qui concerne la discrimination entre les différentes eaux potables analysées. Dans la partie qui suit, on va utiliser une autre approche qui s'appuie sur l'analyse des saveurs par utilisation des capteurs potentiométriques, méthode connue sous le nom de la "langue électronique".

III. Analyse et interprétation des résultats obtenus par le dispositif de la langue électronique

Dans cette partie, nous présenterons les différents résultats obtenus par les dispositifs de langues électroniques (potentiométriques et voltammétriques) que nous avons décrits dans le deuxième chapitre. Plusieurs applications ont été développées touchant aussi bien la sécurité

alimentaire (caractérisation des eaux minérales) que l'environnement (caractérisation des eaux de rejets domestiques, hospitaliers et de rivières françaises).

III.1. Caractérisation des eaux minérales marocaines

III.1.1. Objectif de l'étude

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Elle est également un élément essentiel pour une bonne alimentation. Il existe une grande variété d'eaux. En effet, on peut trouver les eaux « naturelles et potables », telles que l'eau minérale naturelle et l'eau de source, l'eau gazeuse, etc. D'autres eaux, comme l'eau de distribution et l'eau de table, doivent d'abord être traitées avant d'être potables. Les eaux dites de source sont issues de nappes d'eaux souterraines non polluées, profondes ou protégées des rejets dûs aux activités humaines. Les eaux naturellement gazeuses contiennent du gaz carbonique dissous et peuvent également être regazéifiées avant d'être mises sous bouteilles. Les eaux minérales, quant à elles, sont des eaux de source ayant des propriétés particulières: elles ont des teneurs en minéraux et en oligo-éléments susceptibles de leur conférer des vertus thérapeutiques. Leur composition est stable dans le temps.

Au cours des dernières décennies, le contrôle de la qualité de l'alimentation, et par la suite de l'eau, des produits à usage humain et tout ce qui pourrait avoir des effets néfastes sur l'environnement ou sur la santé humaine a considérablement accru. Par ailleurs, pour garantir la qualité de l'eau, un nombre de contrôles préventifs est effectué. Les méthodes exposées au cours du premier chapitre, entre autres, permettent un contrôle permanent à chaque étape de sa production, de son adduction et de sa distribution. Il s'agit principalement de l'examen des paramètres microbiologiques, chimiques et indicateurs (le degré de limpidité, l'acidité, la température, le taux de chlore, le taux d'ozone, etc.). Certes, ces analyses sont très efficaces, mais leur coût, le temps de réponse et la nécessité d'un personnel qualifié limitent leurs utilisations et suscitent la recherche d'autres alternatives.

À ce jour, l'une des meilleures approches pour aborder cette question repose sur l'utilisation des capteurs en milieu liquide suivie d'une analyse multivariée de leur réponse. Ce dispositif, communément appelé langue électronique, a connu un essor important surtout dans les analyses des eaux [19,20]. Nous avons exploré dans les parties précédentes les applications que nous avons réalisées avec le dispositif de nez électronique pour caractériser l'espace de tête des produits testés. Dans cette partie, nous allons étudier la capacité d'une langue électronique potentiométrique composée de huit électrodes sélectives aux ions (ISEs) pour caractériser différentes variétés d'eaux potables et usées. En effet, il s'agissait des mêmes variétés d'eaux analysées par le dispositif du nez

électronique où le seul profit qu'on a pu tirer montre une bonne discrimination des eaux potables et usées sans qu'il puisse distinguer les différentes eaux potables. L'idée principale de cette application est de surmonter l'handicap du nez électronique pour mieux caractériser les différentes variétés d'eaux. La Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-MS) a été utilisée pour valider les résultats obtenus.

III.1.2. Caractérisation de la matrice de capteurs potentiométriques

III.1.2.1. Réponses des ISEs

Le dispositif de la langue électronique potentiométrique utilisé est détaillé dans le chapitre II. Il comporte huit ISEs (Ca, K, Cd, F, Cl, NO₃, Na, pH) et une électrode de référence Ag/AgCl. La figure IV.21 représente la réponse temporelle en potentiel de la matrice des capteurs potentiométriques en présence des échantillons d'eau minérale d'Aïn Atlas.

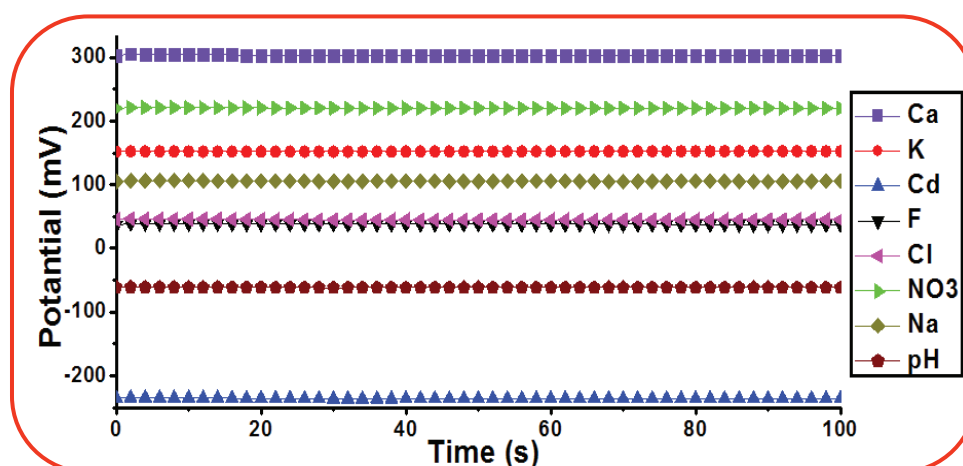


Figure IV.21: Réponses temporelles en tension des électrodes en présence d'eau minérale d'Aïn Atlas.

Nous remarquons que le potentiel des électrodes de travail est presque constant tout au long de leur immersion dans l'eau de test Aïn Atlas (l'équilibre est atteint dès les vingt premières secondes de la mesure). Ce constat a été observé pour l'ensemble des échantillons des autres variétés d'eaux avec une différence remarquable au niveau de la valeur du potentiel des électrodes pour chaque type d'eau montrant ainsi que la concentration en ions diffère d'une eau à l'autre.

III.1.2.2. Extraction des variables

L'extraction de variables est une phase importante dans les procédures du traitement des signaux. Dans le cas des langues électroniques, l'extraction des variables dépend catégoriquement du type de langue électronique utilisée. En effet, pour les langues électroniques potentiométriques, ce qui est le cas dans cette partie, les réponses des ISEs demeurent constantes en fonction du temps

(comportement statique). Aucun comportement dynamique n'est détecté. Par conséquent, un seul paramètre pourra être attribué à un ISE: le potentiel final. Ce potentiel est calculé à partir de la moyenne des 10 dernières secondes de la mesure.

III.1.2.3. Histogramme en 3D du potentiel final

Une autre manière de représenter les différentes réponses des ISEs en présence de l'ensemble des eaux testées peut être faite par l'intermédiaire d'un histogramme. La figure IV.22 montre l'évolution du potentiel moyen absolu des huit capteurs potentiométriques pour les différentes variétés d'eaux. Pour constituer cet histogramme, les valeurs absolues du potentiel des ISEs ont été représentées au lieu des valeurs brutes pour garantir une bonne visibilité des résultats [18].

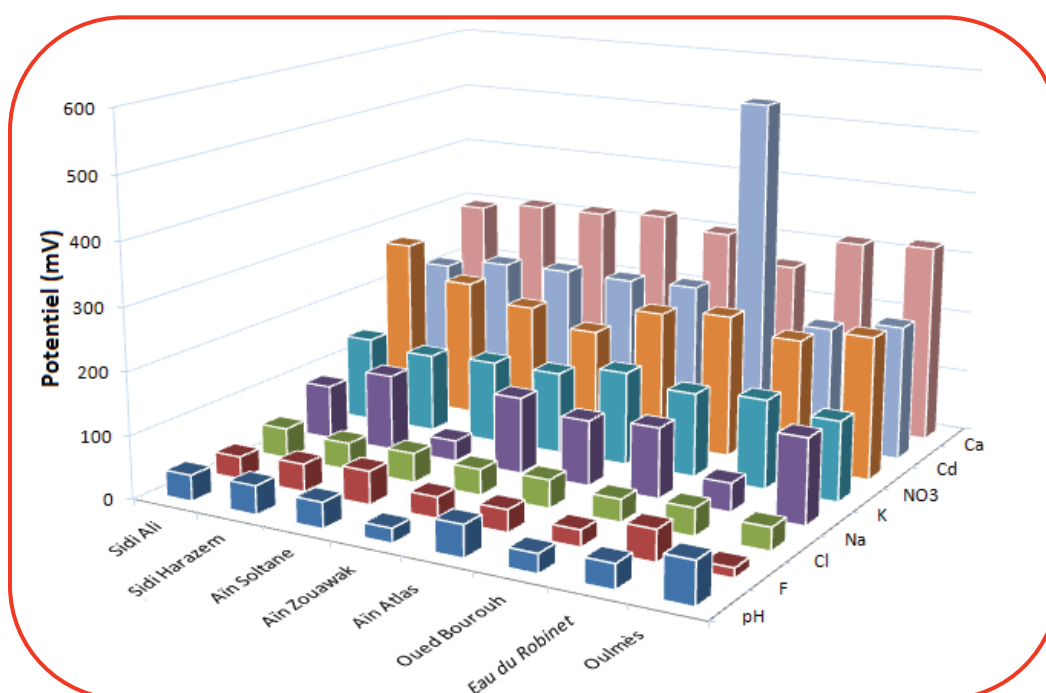


Figure IV.22: Evolution en histogramme du potentiel moyen des électrodes en présence des différents échantillons d'eaux.

Cette représentation montre que le potentiel moyen pour la plupart des capteurs potentiométrique varie légèrement d'une eau à l'autre. Nous pouvons remarquer que le potentiel moyen de l'électrode du Cd dans l'eau provenant de l'Oued Bourouh demeure très élevé (il a été doublé par rapport aux eaux potables).

III.1.2.4. Représentations radiales du potentiel final

Les représentations radiales sont également utilisées pour comparer les empreintes des compositions pour chaque eau. La figure IV.23 présente la signature de la matrice des électrodes par le potentiel moyen pour les différentes variétés d'eaux.

Nous constatons que la forme des représentations radiales change d'une eau à l'autre; ainsi, nous pouvons considérer ces graphes comme des signatures ou «empreintes» de la matrice des électrodes caractérisant les différentes variétés d'eaux. Il est alors possible de différencier entre les différentes variétés d'eaux exceptées de l'eau d'Aïn Atlas avec l'eau de Sidi Harazem et l'eau d'Aïn Soltane avec l'eau de Robinet. Pour remédier à ce problème, nous allons appliquer par la suite des méthodes de reconnaissance de formes (analyse multivariable) à savoir l'ACP et l'ADL pour évaluer les similarités et les différences entre les eaux étudiées.

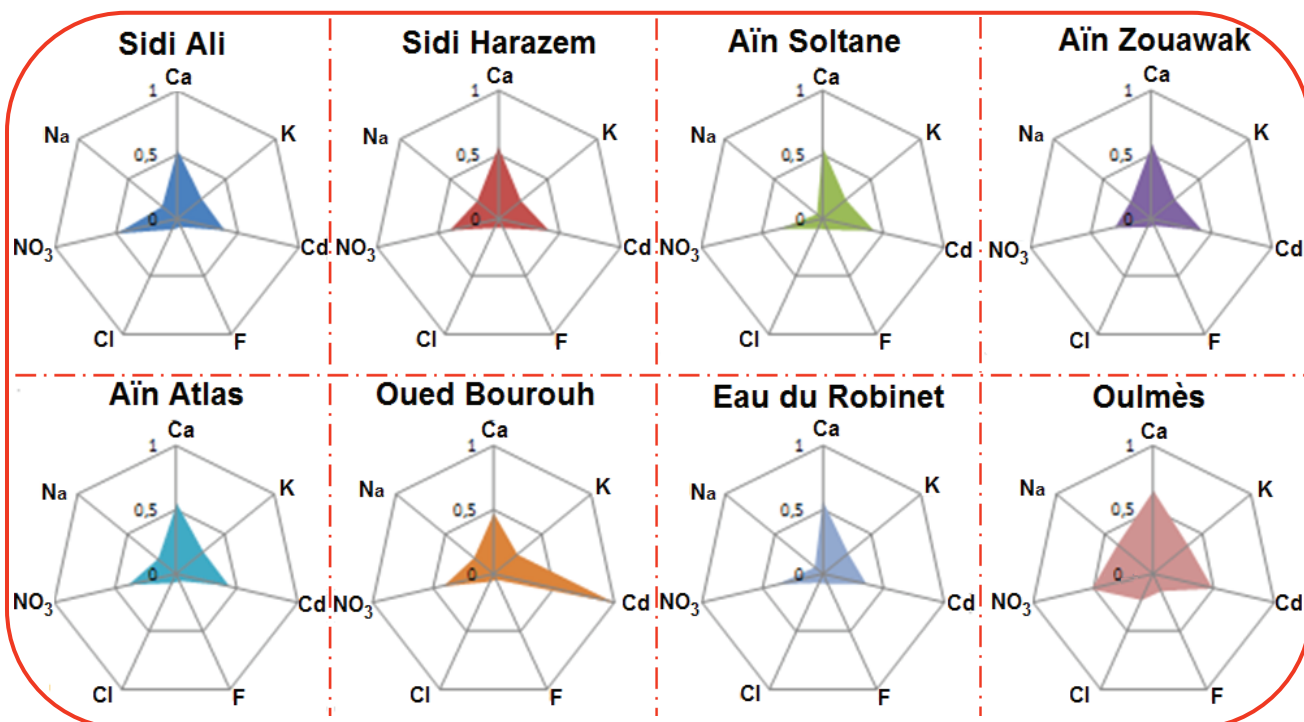


Figure IV.23: Représentations radiales du potentiel moyen pour les huit variétés d'eaux.

III.1.3. Sélection des électrodes de travail

Outre la fonction de classification que peut assurer l'ACP, elle peut être utilisée, au travers d'un cercle de corrélation, pour faire une sélection des capteurs. Le bon choix des capteurs permettant une bonne classification des eaux constitue un critère important pour réduire le coût du dispositif de la langue électronique. Par ailleurs, le cercle de corrélation montre l'importance relative de chaque variable, c'est-à-dire de chaque capteur potentiométrique. A l'issue de cette analyse, nous pouvons dire quels sont les capteurs les plus pertinents et ceux qui contribuent moins à la classification. Elle permet donc de sélectionner les meilleurs capteurs potentiométriques et de déterminer le nombre minimal des capteurs nécessaire à la classification des eaux [21].

La figure IV.24 montre la contribution de chaque capteur à la classification des eaux. La position d'un capteur par rapport au cercle de corrélation représente sa contribution à la classification. Un capteur se trouvant loin du centre, contribue plus à la classification qu'un capteur

se trouvant proche du centre. Egalement, plus les coordonnées d'un capteur sont proches d'un axe principal, meilleure sera sa contribution (loads). Les capteurs qui se trouvent juxtaposés ont une contribution identique. Le meilleur cas de figure est que chaque capteur de la matrice se trouve sur le cercle et sur l'un des deux axes principaux.

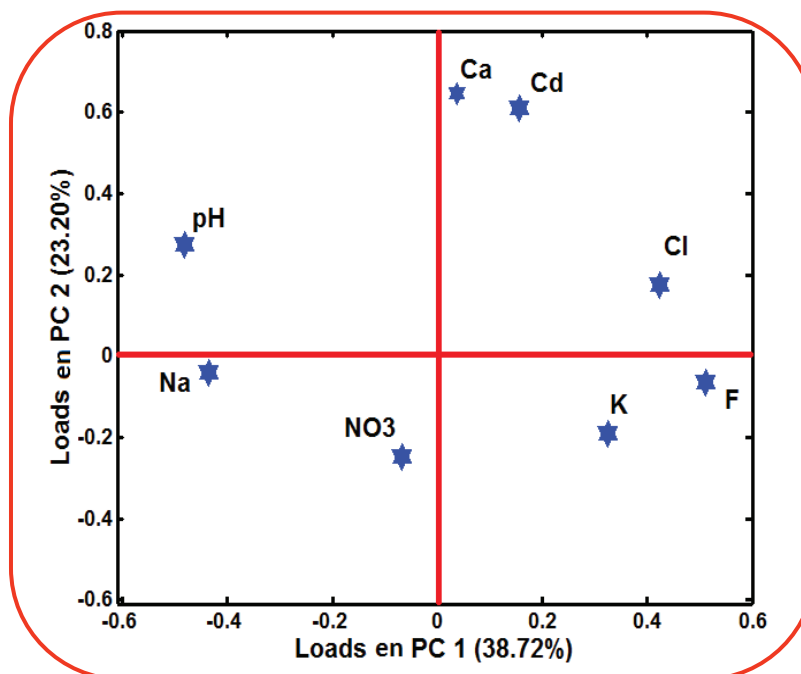


Figure IV.24: Contribution de chaque capteur potentiométrique à la classification des eaux.

Dans notre cas, il est clair que la répartition des capteurs dans le cercle de corrélation montre une bonne contribution de chacun d'eux à la classification de l'ensemble des variétés d'eaux. Par conséquent, chaque capteur s'avère indispensable pour la discrimination des eaux minérales.

III.1.4. Discrimination des eaux minérales par l'ACP

Pour cette étude, nous avons considéré l'ensemble des mesures effectuées au cours de la caractérisation des capteurs potentiométriques en présence des différents échantillons d'eaux. Nous avons constitué une base de données composée de huit variables (huit capteurs potentiométriques) et de 80 observations.

Nous avons appliqué, par la suite, l'ACP à la matrice de données en utilisant toutes les variables représentatives retenues sans qu'elles soient normalisées (car les variables ont la même unité de mesure (mV), par conséquent, aucun effet d'échelle n'est présent). L'ACP nous offrira donc une représentation graphique de cette séparation en classes. La figure IV.25 représente le résultat de l'ACP qui nous permet de voir la répartition des données dans un espace tridimensionnel.

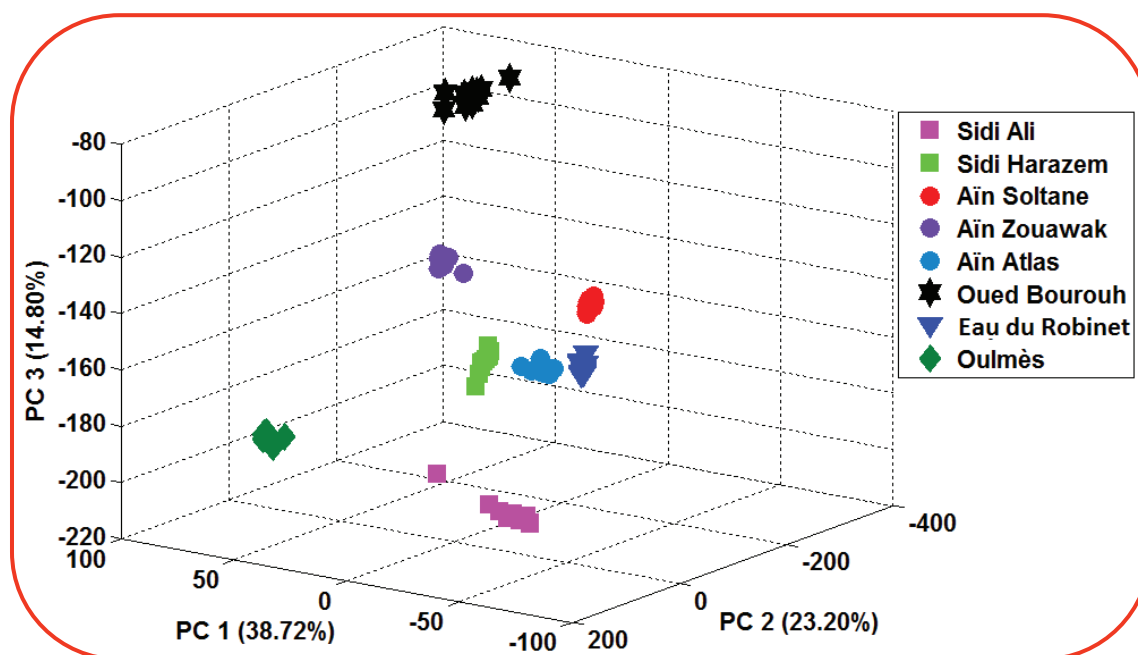


Figure IV.25: Classification par l'ACP des différentes variétés d'eaux par la langue électronique potentiométrique.

Les résultats de traitement des données par l'ACP suite à l'étape de caractérisation par la langue électronique potentiométrique présentent une discrimination très satisfaisante des différentes variétés d'eaux avec un score global de classification de 76,72%. En effet, nous pouvons apprécier les différences importantes entre les mesures effectuées sur les différentes variétés d'eaux. L'ACP a permis alors de séparer les données ayant des caractéristiques différentes. Ce résultat peut être interprété du fait que la composition minérale de chaque eau est différente de l'autre (Tableau IV.9). Cette composition est tirée du l'emballage de chaque bouteille d'eau testée. Pour l'eau de robinet, Aïn Zouawak et Oued Bourouh, la composition minérale n'est pas trouvée. Une autre étude basée sur la CPG-MS a été menée afin d'expliquer la discrimination obtenue à partir du dispositif de la langue électronique potentiométrique.

Tableau IV.9: Minéralisation des eaux en mg/L.

Eaux	Sidi Ali	Sidi Harazem	Aïn Soltane	Aïn Atlas	Oulmès
Sodium	25,50	120	4	50	313,50
Calcium	12,02	70	70	17,63	108,21
Magnésium	8,70	40	44	13,62	57,39
Potassium	2,80	8	1	8	22
Bicarbonates	103,70	335	402	250,10	854
Chlorures	14,20	220	7,10	14,20	284
Sulfates	41,70	20	3,7	12,90	11,22
Nitrate	0,10	4	19	5,20	4,96

III.1.5. Résultats de la CPG-SM sur les eaux minérales

La caractérisation par CPG-SM a été réalisée par le système MSD 5972 Hewlett Packard au Laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine, Université de Monastir. La colonne capillaire de type HP-5 MS (30m × 0,25mm × 0,25mm) est directement couplée à la spectrométrie de masse. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium avec un débit de 1,2 ml/min. La température du four a été programmée (50 °C pendant 1 min, puis 50–240 °C pour 5 °C/min). Le logiciel adopté pour gérer les spectres de masse et chromatogrammes est ChemStation. L'identification des composés a été basée sur des spectres de masse (comparée à Wiley 275.L, 6^{ème} édition de la bibliothèque de la masse spectrale). Une nouvelle confirmation a été faite à partir des données de l'indice de rétention générées à partir d'une série d'indices de rétention des alcanes (relatifs à C₉–C₂₈ sur le HP-5 et des colonnes HP-20M).

La figure IV.26 montre un chromatogramme typique d'un échantillon d'Oued Bourouh. Le premier composant est apparu dès 6,48 minutes. Viennent ensuite une succession de pics de hauteur notable entre lesquels se placent des pics de très petite taille. Il y a en tout 20 pics importants, entre t=15,11 minutes et 28,42 minutes. Les chromatogrammes des autres variétés des eaux sont présentés dans l'annexe 2.

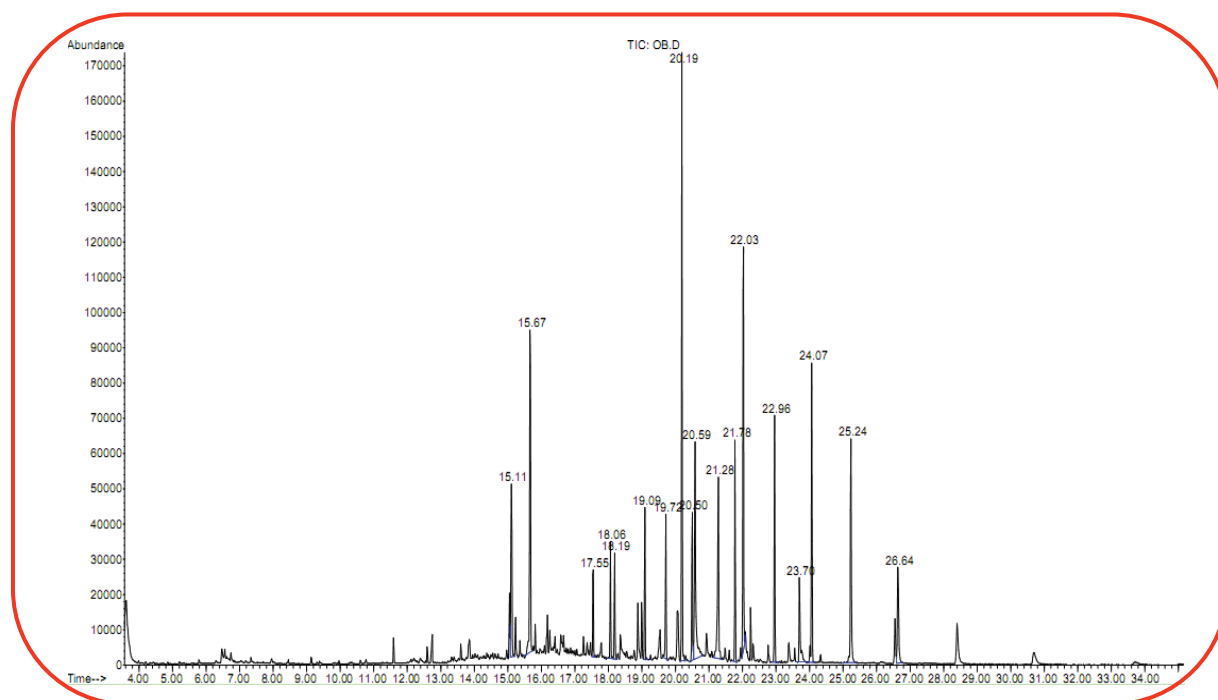


Figure IV.26: Chromatogramme obtenu à partir d'un échantillon d'Oued Bourouh.

A l'aide de la spectrométrie de masse, nous avons pu identifier différents composés chimiques des eaux testées. Nous montrons dans le tableau IV.10 quelques composés des eaux analysées en fonction du temps de rétention. Ces composés ont été identifiés moyennant la banque de données ChemStation.

Tableau IV.10: Certains des composés volatils présents dans l'espace de tête des eaux testées.

Temps	Eaux								Aire (%)
	Sidi Ali (SA)	Sidi Harazem (SH)	Aïn Soltne (AS)	Aïn Zouawak (AZ)	Aïn Atlas (AA)	Oued Bourouh (OB)	Eau de Robinet	Oulmès (OU)	
12,11		Benzene, 2,4-diisocyanat o-1-methyl							42.22
16,92				Tetradecanoic acid					2.51
17,64				Undecanoic acid					0.74
17,94				Pentadecanoic acid					1.62
18,77				9-Hexadecenoic acid					2.59
18,86			Hexadecanoic acid			Hexadecanoic acid			1.73 _{AS} , 1.31 _{OB}
18,88		Palmitic acid							3.01
18,89								Hexadecanoic acid	9.55
18,91							Hexadecanoic acid		7.96
19,04				Hexadecanoic acid					13.01
20,58								9-Octadecenoic acid	28.39
20,67				9-Octadecenoic acid (Z)					6.91
22,24			Abieta-8,11,13-trien-7-1						16.84
22,25	Abieta-8,11,13-trien-7-1			Abieta-8,11,13-trien-7-1	Abieta-8,11,13-trien-7-1			Abieta-8,11,13-trien-7-1	15.42 _{AA} , 0.77 _{AZ} , 17.02 _{OU} , 11.11 _{SA}
22,27		Abieta-8,11,13-trien-7-1							10.01 _{SH}
23,35			Totarol-7-1		Totarol-7-1				7.36 _{AA} , 13.36 _{AS}
23,37		Totarol-7-1							5.15 _{SH}
23,38	Totarol-7-1			Totarol-7-1					0.73 _{AZ} , 4.66 _{SA}
23,39							Totarol-1		4.81
24,03							1,2-Benzenedicarboxylic acid		3.13
26,69				2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene					65.36

De ce tableau, il ressort que les eaux analysées contiennent quelques composés chimiques identiques comme Abieta-8,11,13-trien-7-1, Totarol-7-1, acide hexadecanoïque, etc, mais avec des concentrations différentes. Dans l'eau de "Oued Bourouh" qui est trop chargée (Figure IV.26); il y a beaucoup de pics qu'on n'a pas pu identifier à cause de la limitation de la banque de données. Nous n'avons identifié aucun des composés usuels des eaux potables à l'exception de l'acide hexadecanoïque (1,31%). Ainsi, ces résultats justifient bien la différence obtenue, d'une part entre les eaux potables et l'eau usée (Oued Bourouh), et d'autre part, entre les variétés des eaux potables elles-mêmes (minérales, source, de robinet et gazeuse).

III.1.6. Classification et identification des eaux minérales par l'ADL

Pour l'analyse par ADL, nous avons choisi comme groupe a priori les huit classes définies par l'ACP. Notre but étant d'établir la meilleure discrimination en classes des différentes variétés d'eaux et d'obtenir une règle de décision fiable pour l'identification d'échantillons inconnus ou des échantillons de la base d'apprentissage. Pour mener cette étude, nous avons utilisé les mêmes paramètres, utilisés dans l'analyse par ACP. Comme le montre la figure IV.27, les huit classes sont bien séparées, et les individus au sein d'une même classe sont assez regroupés. Nous pouvons voir que cette distinction est obtenue par la contribution des deux axes discriminants qui expriment collectivement 90,90 % de la variance des données.

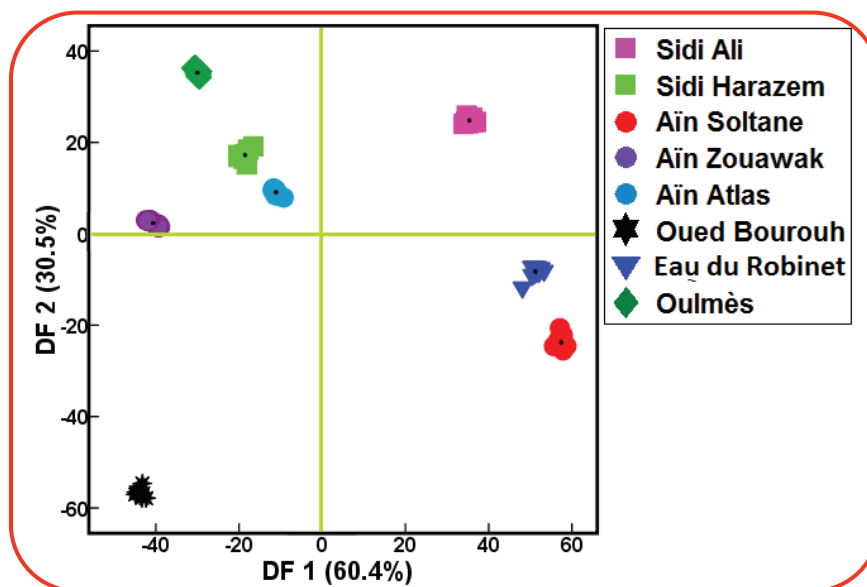


Figure IV.27: Discrimination des différentes variétés d'eaux par l'ADL.

Pour valider les résultats de la langue électronique potentiométrique, on adopte typiquement l'approche "leave one out cross validation" pour l'identification des différents échantillons d'eaux utilisés. Le tableau IV.11 donne la matrice de confusion pour les huit variétés d'eaux. On constate qu'aucun échantillon n'est mal reclassé parmi les 80 échantillons d'eaux testés, ce qui mène à un taux d'identification de 100%.

Tableau IV.11: Matrice de confusion pour l'identification des eaux minérales par l'ADL.

Classes		Classes des données a posteriori							
		Sidi Ali	Sidi Harazem	Aïn Soltane	Aïn Zouawak	Aïn Atlas	Oued Bourouh	Eau de Robinet	Oulmès
Affectation a priori	Sidi Ali	10							
	Sidi Harazem		10						
	Aïn Soltane			10					
	Aïn Zouawak				10				
	Aïn Atlas					10			
	Oued Bourouh						10		
	Eau de Robinet							10	
	Oulmès								10

III.1.7. Récapitulatif

Dans cette partie, la caractérisation de huit variétés d'eaux par une langue électronique potentiométrique a été effectuée. La matrice des capteurs contient huit ISEs (électrodes sélectives aux ions: Ca, K, Cd, F, Cl, NO₃, Na et pH) plus une électrode de référence Ag/AgCl. Les eaux analysées sont issues de différentes variétés: minérales, de source, de robinet, gazeuse et usée. Les réponses temporelles en fonction du potentiel des électrodes de travail des ISEs ont montré un comportement statique tout au long de leur immersion dans les eaux. Par conséquent, une seule variable a été extraite de ces réponses pour mener les analyses statistiques multivariées notamment l'ACP et l'ADL. Les représentations en 3D de l'ACP ont permis d'évaluer les différences existant entre les variétés d'eaux testées. Nous avons attribué cette bonne discrimination à la différence de la minéralisation des eaux. L'analyse par la CPG-MS a révélé l'existence de quelques composés chimiques comme le Abieta-8,11,13-trien-7-1 et le Totarol-7-1 avec des teneurs différentes dans la majorité des eaux testées. Nous avons également remarqué que l'eau usée ne contient pas la plupart des composées chimiques trouvés dans les eaux potables. Enfin, nous avons validé ces résultats par l'ADL ce qui nous a permis d'obtenir 100 % de réussite pour l'identification des huit variétés d'eaux testées par la langue électronique potentiométrique.

III.2. Caractérisation des eaux de rejets domestiques et hospitaliers

III.2.1. Objectif de l'étude

D'une manière générale, une langue électronique comprend une matrice de capteurs séparés comme elle a été présentée dans la partie précédente [22,23]. Cependant, il y a eu quelques tentatives de miniaturiser ce genre de dispositif et de simplifier son élaboration [19,24]. La

miniaturisation conduit à la réduction des coûts de la préparation des capteurs grâce à la diminution de la quantité de produits chimiques et les matériaux utilisés. En outre, les petits volumes des échantillons peuvent être analysés. Il existe deux approches possibles pour miniaturiser les langues électroniques: ou bien rassembler des microcapteurs électrochimiques simples dans une seule matrice ou bien de développer des réseaux de capteurs intégrés et fabriqués sur un substrat unique. Dans notre cas, nous avons opté pour réaliser une langue électronique à base d'un seul microcapteur intégrant à la fois l'électrode de travail, auxiliaire et une pseudo-référence. Il s'agit bien entendu d'une électrode de Diamant dopé au Bore (Boron Doped Diamond, BDD) qui assure la détection multiple et simultanée de plusieurs métaux lourds [6] moyennant la Voltammétrie à Redissolution Anodique à Impulsion Différentielle (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, DPASV). Cette méthode consiste en deux étapes: la préconcentration de l'espèce ionique dans la solution en appliquant un certain potentiel fixe permettant la transformation de ces espèces en espèces qui peuvent s'accumuler sur l'interface de l'électrode, puis la redissolution, donnant naissance à un courant proportionnel à la concentration de l'espèce déposée. La DPASV permet également de mettre en évidence la non-spécificité de la BDD en tant que critère indispensable pour la conception du dispositif de la langue électronique. Le faible courant de fond, la large fenêtre de potentiel en milieu aqueux, la bonne résistance à l'encrassement, la stabilité et la reproductibilité sont les avantages majeurs des électrodes de BDD par rapport aux électrodes usuelles. Les électrodes de BDD, micro-usinées par le laser femoseconde, sont largement exploitées dans des applications environnementales et électro-analytiques [26].

Le traitement des eaux usées est l'un des enjeux actuels auxquels notre société doit faire face. Certainement, il est réglementé d'une manière différente dans les pays du monde, mais l'objectif commun est d'utiliser des méthodes de traitement qui permettent de minimiser voire anéantir la pollution dans les ressources en eaux. Les eaux usées proviennent principalement des rejets domestiques et industriels mais elles peuvent être également d'origine hospitalier. Bien entendu ces eaux, doivent être traitées avant d'être rejetées dans le milieu naturel. Le contrôle du processus du traitement et d'épuration des eaux usées de l'entrée jusqu'à la sortie se fait actuellement par différentes techniques. Dans ce contexte, l'électrode de BDD couplée à des méthodes d'analyses multivariées notamment l'ACP les K-plus proches voisins (KNN) a été conçue pour mettre en place une langue électronique miniaturisée visant à surveiller les différentes phases de traitement des eaux usées domestiques et hospitaliers.

III.2.2. Provenance des échantillons des eaux de rejets

L'ensemble des échantillons analysés a été prélevé des eaux de surface. Il s'agit de quatre endroits différents: les eaux usées domestiques (influent et des effluents) de la station d'épuration

de Bellecombe, les eaux usées traitées de la station d'épuration de Bellecombe, la rivière de Arve en aval avec la station d'épuration des eaux usées de Bellecombe et les eaux usées de l'Hôpital de Anamasse-Bonneville, près de Genève (Figure IV.28). L'hôpital est situé près de la station d'épuration de Bellecombe. Il s'agit d'un site expérimental d'un intérêt particulier pour réaliser un programme d'étude spécifique qui répond aux questions liées à la caractérisation, le traitement et les impacts des effluents hospitaliers. Le site dispose d'un nouvel hôpital avec un réseau de collecte des eaux usées individualisées, où une ligne de traitement peut être entièrement dédiée (dans le cadre d'un programme d'étude sur plusieurs années). Le site dispose aussi d'une décharge dans la rivière de Arve qui alimente une partie des ressources en eau pour la consommation humaine de Genève. Au total, 20 échantillons aux différents stades de traitement des eaux usées ont été analysés. Le prélèvement des échantillons a été effectué en Mars 2012. Toutes les expériences sont réalisées à la température ambiante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$).

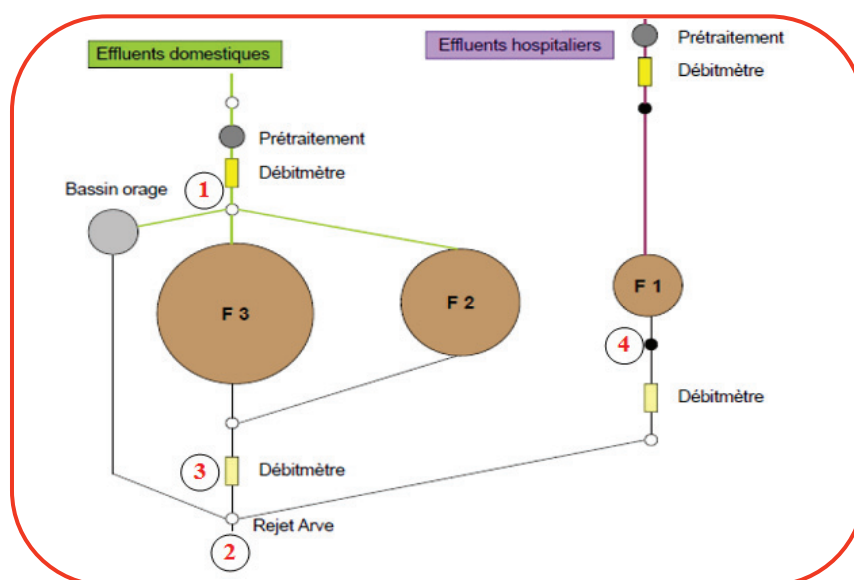


Figure IV.28: Lieux de prélèvement des eaux de rejets domestiques et hospitaliers. 1) Eaux usées brutes de la station d'épuration de Bellecombe, 2) Eaux fraîches de la rivière Arve en aval de la station d'épuration de Bellecombe, 3) Eaux traitées de la station d'épuration de Bellecombe et 4) Eaux usées traitées de l'hôpital (effluents hospitaliers sur la Figure).

III.2.3. DPASV des eaux de rejets

Avant de caractériser les eaux de rejets, il est nécessaire de vérifier la qualité de l'électrode de BDD utilisée en appliquant le protocole de nettoyage présenté au chapitre II (paragraphe III.1.6.). La première série des voltammogrammes de DPASV montre clairement l'effet du traitement des eaux usées sur l'électrode de BDD (Figure IV.29). En effet, la comparaison de la figure IV.29 (a) (avant traitement) et la figure IV.29(b) (après traitement) des eaux usées, conduit à observer une diminution significative de l'amplitude des pics majeurs présents dans l'eau non traitée. Ceci peut être relié à la qualité du traitement réalisé sur les eaux usées brutes de la station d'épuration de Bellecombe.

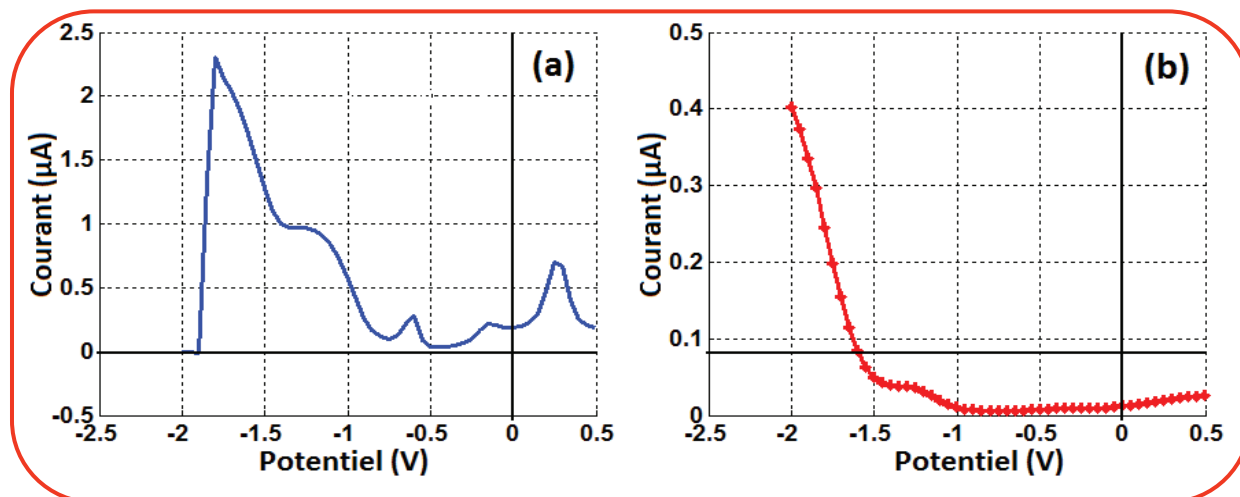


Figure IV.29: Voltammogrammes de la DPASV sur l'électrode de BDD pour a) l'eau usée brute de la station d'épuration de Bellecombe et b) l'eau traitée de la station de Bellecombe.

Les voltammogrammes de DPASV sur l'eau fraîche de la rivière de Arve et l'eau traitée du rejet hospitalier sont reportés dans la figure IV.30 (a et b) respectivement.

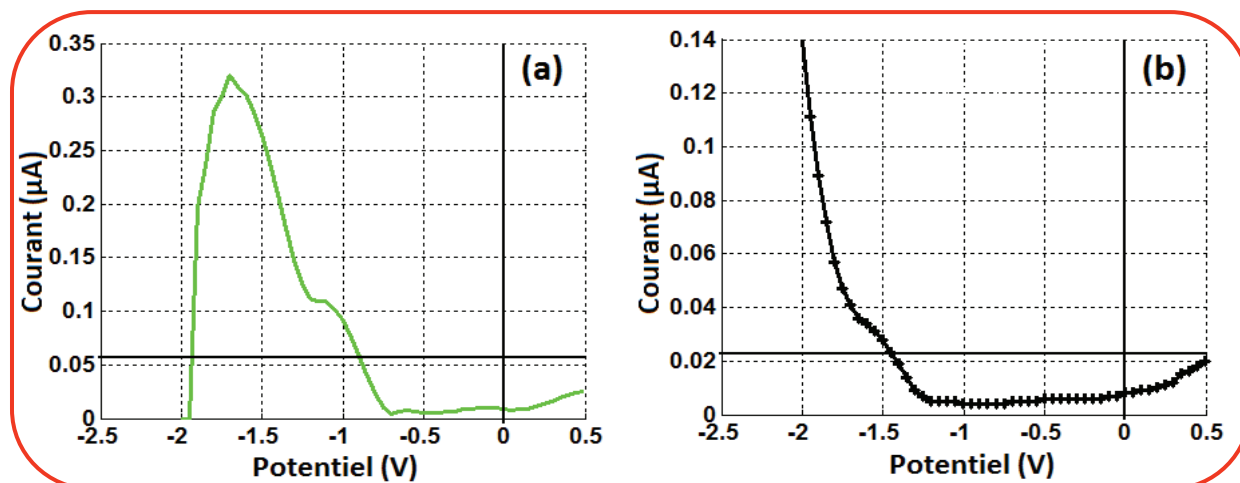


Figure IV.30: Voltammogrammes de la DPASV sur l'électrode de BDD pour a) l'eau fraîche de la rivière de Arve et b) l'eau usée traitée de l'hôpital.

Nous remarquons que l'eau de rivière de Arve est très chargée vu que l'amplitude du pic majoritaire est très importante ($0,32\mu\text{A}$) (Figure IV.30 (a)) alors que l'eau usée de l'hôpital a l'air d'être bien traitée (absence des pics) (Figure IV.30 (b)). Il est à noter que l'eau usée traitée de la station d'épuration de Bellecombe (Figure IV.29 (b)) et l'eau usée traitée de l'hôpital (Figure IV.30 (b)) ont subi presque le même traitement étant donné que les voltammogrammes de DPASV qui en découlent par l'électrode BDD sont pratiquement similaires.

III.2.4. Extraction des variables représentatives

Les variables utilisées pour effectuer l'analyse des données ont été extraites des voltammogrammes de DPASV sur l'électrode de BDD. Ces signaux contiennent des centaines de mesures qui se chevauchent souvent avec les régions stationnaires. Ainsi, leur grande complexité

doit être réduite afin d'éviter les redondances dans les informations et réaliser des modèles mathématiques appropriés avec une généralisation fidèle du signal original [27,28]. Plusieurs stratégies ont été rapportées pour l'extraction des variables pour les langues électroniques voltammétriques [29,30]. Typiquement, ceci peut être effectué en choisissant directement entre les points des voltammogrammes [31,32] ou bien de calculer de nouvelles variables en utilisant, par exemple, la Transformée de Fourier Rapide (FFT) [33] ou la Transformée en Ondelettes Discrète (DWT) [34]. Dans notre cas, nous avons opté pour la première stratégie. Ainsi, quatre caractéristiques représentatives des voltammogrammes de DPASV ont été extraites à savoir le potentiel du pic majoritaire, son intensité maximale, sa largeur et sa surface.

III.2.5. Discrimination entre les eaux de rejets et eaux traitées par l'ACP

Après avoir organisé les individus et les variables dans un tableau rectangulaire sous forme d'une base de données, nous avons appliqué un centrage et une réduction de l'ensemble des variables pour éliminer leur effet d'échelle. La figure IV.31 montre la projection des individus sur les trois premières: CP1, CP2 et CP3. Ces trois CPs représentent collectivement 99,75% des informations contenues dans la base des données et sont celles qui permettent de visualiser le mieux l'organisation des échantillons d'eaux de rejets. En effet, la somme des variances expliquée par les deux premières CPs est 94,92% alors que celle de la troisième CP est de 4,83%. Cela signifie que les différences existant entre les échantillons d'eaux le long des deux premiers axes sont plus importantes que celles existant le long du troisième axe. Cependant, ce dernier pourrait représenter un intérêt pour la discrimination entre l'eau de rivière de Arve et l'eau traitée de l'hôpital.

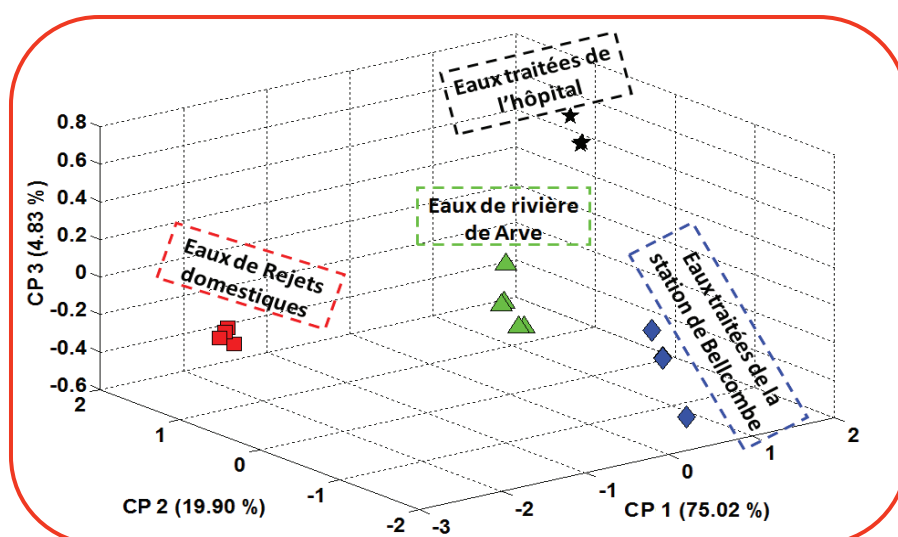


Figure IV.31: Résultats de classification des quatre eaux de rejets par la langue électronique voltammétrique.

Pour les eaux brutes usées et traitées de la station d'épuration de Bellecombe, elles sont facilement identifiées dans la représentation graphique de l'ACP [35]. En résumé, la langue

électronique voltammétrique à base de BDD a permis une discrimination parfaite des eaux de rejets domestiques et hospitaliers.

Bien que ces résultats de discrimination soient très satisfaisants, nous proposons de les valider en appliquant une technique d'analyse multivariée supervisée en l'occurrence des KNN.

III.2.6. Identification et classification des eaux par les KNN

La classification supervisée a été réalisée afin de tester la capacité du dispositif de la langue électronique à identifier les échantillons d'eaux de rejets domestiques et hospitaliers. Le choix de K est optimisée par le calcul du pouvoir prédictif avec différentes valeurs de K et nous avons trouvé que $K = 1$ est le meilleur choix pour notre application, puisque le taux de classification le plus élevé a été atteint. La norme de la distance utilisée dans la présente étude est la distance euclidienne. Initialement, le modèle de classification a été construit de façon que trois quarts des échantillons d'eaux soient utilisés comme une base d'apprentissage. Les 25% des échantillons restants vont être exploités dans la phase de validation. Ce processus a été répété à quatre reprises avec quatre bases d'apprentissage et de prédiction différentes, assurant ainsi que tous les échantillons puissent être inclus dans la base de test. Le taux de classification global est défini par le taux moyen des quatre tests. Le tableau IV.12 représente la matrice de confusion lors de l'identification des eaux de rejets domestiques et hospitaliers par la langue électronique voltammétrique. Les valeurs des taux de réussite sont données en pourcentage et sont obtenues en faisant la moyenne des quatre ensembles de test. On peut conclure que pour toutes les classes d'eaux usées de la base de test, le pourcentage des échantillons correctement prédits est de 100% [36].

Tableau IV.12: Synthèse de classification par le modèle KNN pour la discrimination entre les différentes eaux de rejets. (1) Eaux usées brutes de la station d'épuration de Bellecombe, (2) Eaux fraîches de la rivière Arve en aval de la station d'épuration de Bellecombe, (3) Eaux traitées de la station d'épuration de Bellecombe et (4) Eaux usées traitées de l'hôpital.

Classes		Classes des données a posteriori			
		(1)	(2)	(3)	(4)
Affectation a priori	(1)	100%			
	(2)		100%		
	(3)			100%	
	(4)				100%

III.2.7. Récapitulatif

Ce travail s'est focalisé sur le développement d'une langue électronique voltammétrique à base de l'électrode de BDD couplée aux méthodes statistiques (ACP et KNN) afin de créer un outil

capable de contrôler les différents stades de traitement des eaux usées domestiques et hospitaliers. La DPASV a été utilisée comme une méthode électrochimique pour caractériser ces eaux. Les voltammogrammes de la DPASV sur les eaux usées à l'entrée de la station d'épuration de Bellecombe et l'eau de rivière de Arve en aval avec la même station d'épuration ont montré des pics importants en comparaison avec les eaux traitées de l'hôpital et de la station d'épuration de Bellecombe. Avant de procéder au traitement des données, nous avons extrait quatre paramètres à partir des voltammogrammes de DPASV, ensuite, nous avons normalisé ces paramètres en utilisant le centrage et la réduction des données. Les résultats de l'ACP ont conduit à une parfaite discrimination entre les quatre eaux usées justifiant ainsi la qualité du traitement employé dans la station d'épuration de Bellecombe. L'analyse supervisée par les KNN a validé ce résultat en réalisant un taux de réussite de 100 % pour l'identification de ces quatre eaux usées.

Enfin, cette étude a démontré la puissance de la langue électronique voltammétrique pour l'analyse qualitative des eaux usées. Toutefois, il serait souhaitable d'effectuer une analyse semi quantitative voire quantitative sur les eaux usées ou de rivières pour tester sa capacité d'identifier ou de quantifier les espèces micropolluants en particulier les métaux lourds.

III.3. Caractérisation de l'eau du fleuve Rhône

III.3.1. Objectif de l'étude

La pollution des eaux de rivières par les métaux lourds représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. Les eaux de rivières sont un vecteur important du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme (à travers les cultures par exemple). Pour cette raison, il est essentiel de disposer des moyens de mesures de la teneur en métaux lourds dans les eaux des fleuves et de rivières. En effet, la détection d'ultra traces de métaux lourds a depuis longtemps été sollicitée vue la toxicité et l'effet nocif que ces polluants présentent pour la santé de l'être humain et dans l'environnement. Les méthodes spectroscopiques (SAA, AES, ICP-MS) et chromatographiques (chromatographie ionique) ont été les plus efficaces dans ce domaine au niveau de la sensibilité de détection, mais aussi les plus onéreuses, tandis que les méthodes voltammétriques, notamment la DPASV a assuré le compromis entre prix et sensibilité de détection, voire même l'analyse multiéléments.

Le choix de ces méthodes a été souvent associé au choix du mercure comme électrode de travail ou bien comme agent favorisant la détection sur un autre matériau solide (Carbone Vitreux à film de mercure). Malgré tous les avantages de cette électrode, l'utilisation du mercure a montré plusieurs inconvénients, mais celui pesant le plus lourd c'est la toxicité de ce métal qui a fait de lui l'un des métaux les plus dangereux et les plus abandonnés par la communauté scientifique. Par

ailleurs, le Diamant Dopé au Bore (BDD), qui est un film de diamant (majoritairement sous forme sp^3), de 300 nm d'épaisseur, micro-usiné par laser femtoseconde a suscité beaucoup d'intérêt. Une fois dopé par une matière conductrice comme le bore, ce matériau devient conducteur. Depuis, ses qualités ont pu être bien exploitées parce qu'à côté de ses caractéristiques mécaniques de dureté et de résistance aux forces extérieures comme les ultrasons, l'inertie chimique et la résistance aux milieux les plus corrosifs, on note aussi des qualités électrochimiques lui permettant d'être un bon choix pour la mise en place d'une langue électronique pour la multidétection des métaux lourds. Ainsi, l'objectif de cette étude semi-quantitative est d'identifier les métaux lourds (Pb, Hg, Cu, Cd, Ni, et le Zn) dans l'eau du fleuve Rhône (Lyon) à l'aide de la langue électronique déjà testée pour une analyse qualitative. La complexité du sujet apparaît dans deux phases importantes:

- ✚ La présence des éléments perturbateurs comme le cuivre et le mercure est très nuisible à l'analyse simultanée des autres métaux ciblés;
- ✚ La caractérisation d'une eau réelle entraîne l'existence de plusieurs espèces inconnues autres que les métaux étudiés.

Nous allons donc essayer de surmonter ces problèmes en commençant par établir un référentiel d'étude (analyse des métaux lourds séparément) puis par l'analyse d'une eau synthétique, préparée à base des teneurs en métaux lourds dans l'eau du Rhône et enfin analyser l'eau réelle du Rhône.

III.3.2. Préparation des échantillons

Toutes les solutions analysées ont été préparées avec des solutions standards de Pb, Hg, Cu, Cd, Ni, et de Zn et sont toutes de qualité analytique. Le citrate de potassium utilisé comme tampon a été fourni de Sigma-Aldrich (l'Isle d'Abeau Chesnes, France). L'acide chlorhydrique (HCl) 37% utilisé pour ajuster le pH de la solution tampon et l'acide nitrique (HNO_3) 69% pour l'activation de la microcellule ont été fournis de VWR international (Fontenay-sous-Bois, France). La solution tampon de citrate de potassium 0,1 M est préparée à pH=2.

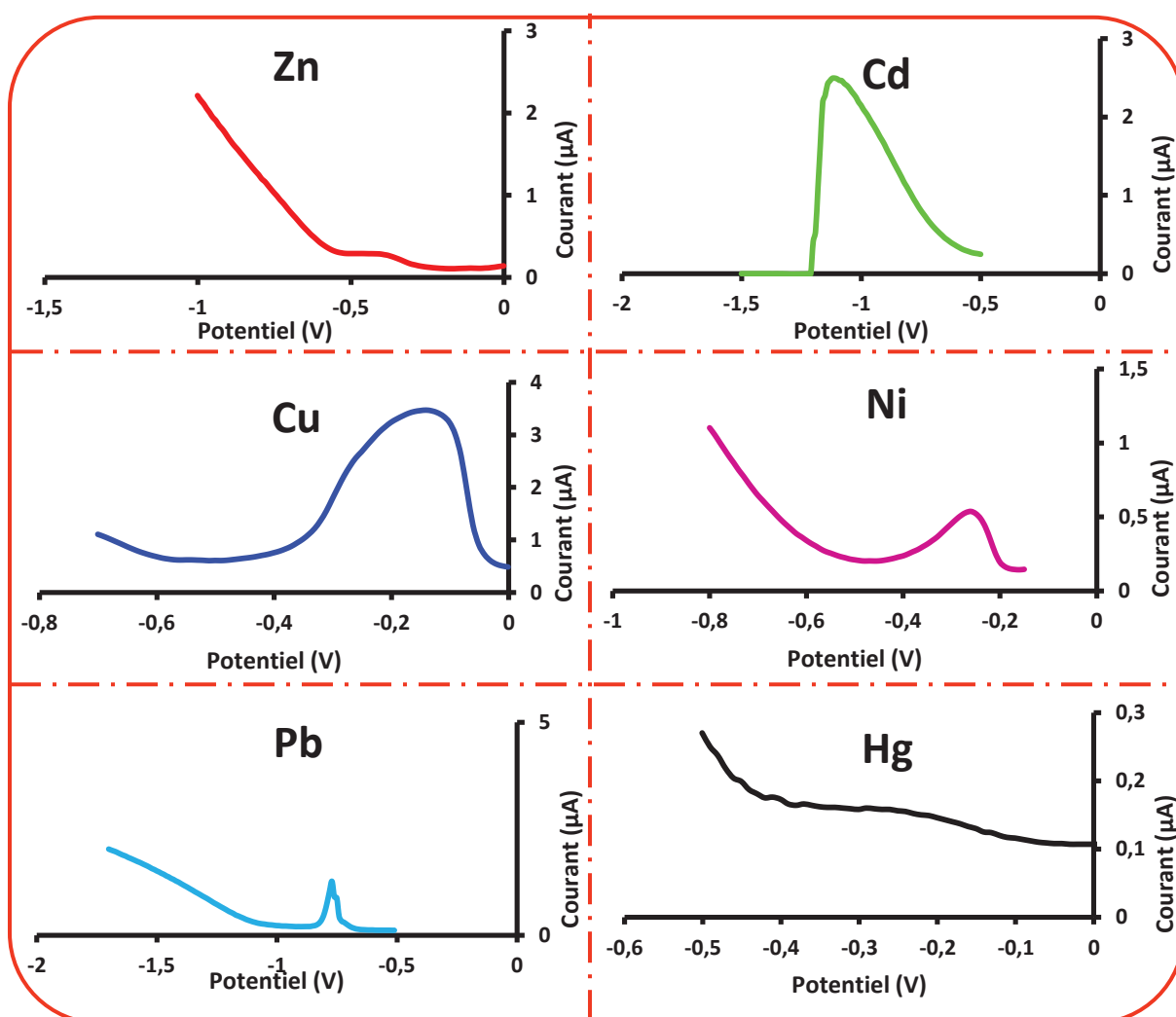
Pour reconstituer l'eau synthétique du Rhône, on a préparé la solution de métaux aux concentrations citées au tableau IV.13 dans du citrate de potassium 0,1 M à pH=2 de telle façon à reconstituer une eau similaire à celle du Rhône. Les échantillons de l'eau réelle du Rhône ont été prélevés de la rivière traversant le parc naturel de la Feyssine (Lyon), filtrés sous vide avec des microfiltres de 0,45 μm , acidifiés avec le HNO_3 à 5% et conservés à 4 °C. Lors du prélèvement de l'eau réelle, on a essayé de prendre uniquement les eaux de surface. On a rincé au moins trois fois le matériel de prélèvement afin d'éviter toute contamination de l'échantillon.

Tableau IV.13: Concentration des métaux lourds dans l'eau réelle du Rhône.

Métal	Concentration ($\mu\text{g/l}$)
Zn	7,70
Cd	0,10
Cu	1,90
Ni	2,10
Pb	0,30
Hg	0,05

III.3.3. DPASV des métaux lourds, dans l'eau synthétique et dans l'eau réelle du Rhône

La DPASV a été employée dans toutes les expériences d'analyse des métaux lourds et des eaux synthétique et réelle du Rhône. Dans l'étape d'accumulation, un potentiel fixe de -1,5V et un temps de dépôt de 5s ont été choisis. Ensuite la redissolution est effectuée avec un balayage de potentiel allant de -1,5V jusqu'à 0,5V avec une vitesse de balayage de 50mV/s, une marche de potentiel de 5mV, une impulsion de 70ms et un saut de potentiel de 25mV. La figure IV.32 montre les voltammogrammes de la DPASV dans les solutions des métaux lourds pris séparément.

**Figure IV.32: Voltammogrammes de la DPASV sur les métaux lourds pris séparément.**

Nous remarquons que le pic de redissolution apparaît à des potentiels totalement différents pour le Cd (-1.13V), Pb (-0.78V), Zn (-0.41V) et le Cu (-0.15V) alors que les pics du Ni (-0.28V) et du Hg (-0.25V) se situent très proches. Nous remarquons également que le pic de redissolution est très accentué pour le Cd, Cu, Ni et le Pb alors qu'il l'est moins pour le Zn et le Hg.

Les voltammogrammes de la DPASV sur les eaux synthétique et réelle du Rhône sont représentés sur la figure IV.33 (a et b) [37]. Nous remarquons que seulement 4 pics apparaissent dans les deux cas, ce qui correspond à 4 métaux à identifier. Nous avons expliqué ce constat par deux hypothèses:

- ✚ Les pics (métaux) existent mais ils se chevauchent de façon que pour un potentiel donné, un pic est caché derrière (invisible);
- ✚ Ou bien le Mercure a formé des composés bimétalliques ce qui a réduit le nombre de pics, et ce qui explique, peut être, que non seulement le pic du Mercure s'est décalé mais a augmenté aussi en intensité.

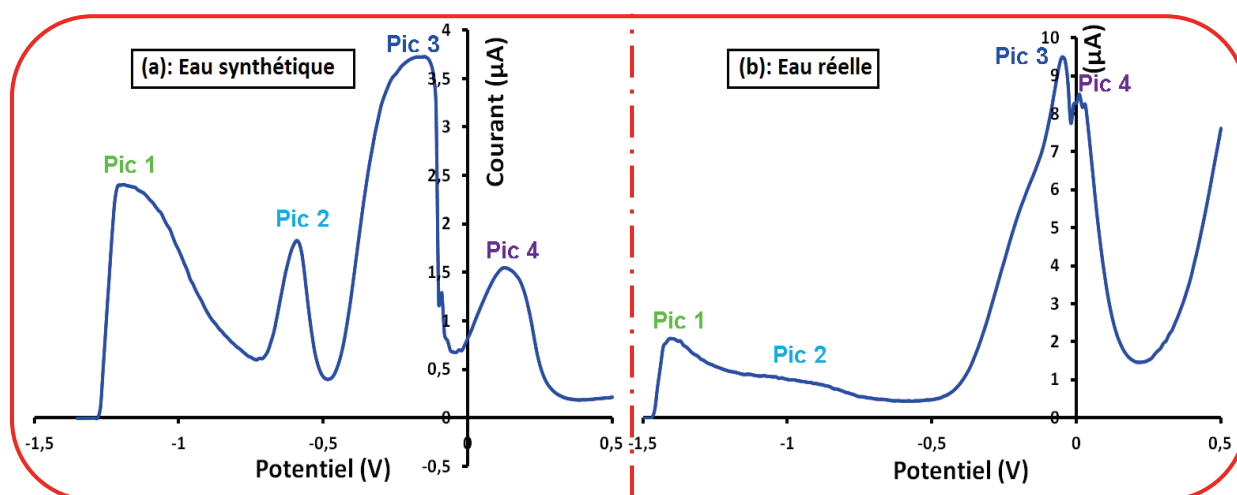


Figure IV.33: Voltammogrammes obtenus avec la microcellule en BDD pour l'eau du Rhône: (a) synthétique et (b) réelle.

Par ailleurs, il est difficile d'attribuer un pic à un métal donné en se contentant de l'observation visuelle des voltammogrammes de la DPASV sur les métaux lourds pris séparément. Par contre, explorer l'analyse statistique multivariée pourrait être d'une aide considérable pour l'identification des métaux.

III.3.4. Discrimination des métaux lourds par l'ACP

Le fait d'identifier un métal préconise l'existence d'une base d'apprentissage qui servira comme un modèle ou un référentiel d'étude. Dans notre cas, les analyses effectuées sur les métaux lourds seuls vont permettre l'élaboration d'une base d'apprentissage digne de confiance. Toutefois, les paramètres à extraire des voltammogrammes de la DPASV constituent un point de départ décisif

pour les prochaines caractérisations. En effet, nous avons initialement appliqué l'ACP sur les paramètres extraits des voltammogrammes de la DPASV puis nous avons travaillé avec des paramètres extraits des voltammogrammes dérivés.

III.3.4.1. Variables utilisées: paramètres extraits des voltammogrammes

L'analyse des voltammogrammes de la DPASV pour les solutions des métaux lourds, de l'eau synthétique et de l'eau réelle montre que l'information pertinente est contenue principalement dans les pics. Par conséquent, tous les paramètres caractéristiques du pic seront pris en considération, en particulier la position du pic (potentiel), sa hauteur, sa largeur et son aire. Ces quatre variables constitueront les paramètres primordiaux de la base de données d'apprentissage. Par la suite, nous avons centré et réduit ces données puis nous avons appliqué l'ACP.

Sur la figure IV.34, nous pouvons apprécier les fortes différences entre les mesures effectuées sur les solutions des métaux lourds. L'ACP permet alors de regrouper les données ayant des caractéristiques similaires ou très proches, c'est-à-dire de montrer la corrélation entre les différents métaux lourds. D'après la même figure, nous remarquons que la première composante principale (PC1) est en étroite corrélation avec l'augmentation du potentiel de redissolution. Elle explique 75,49 % de l'ensemble de la variation du lot de données. La seconde composante principale (PC2) explique, quant elle, 21,40 % de la variance. Elle contribue essentiellement dans la discrimination entre le Cu et le Pb. Malgré que 96,89 % de la variance totale des données soit représentée, le Ni et le Hg restent très proche. Ainsi, nous avons constitué une plate forme en 2D sur laquelle les métaux lourds des eaux synthétique et réelle peuvent être identifiés.

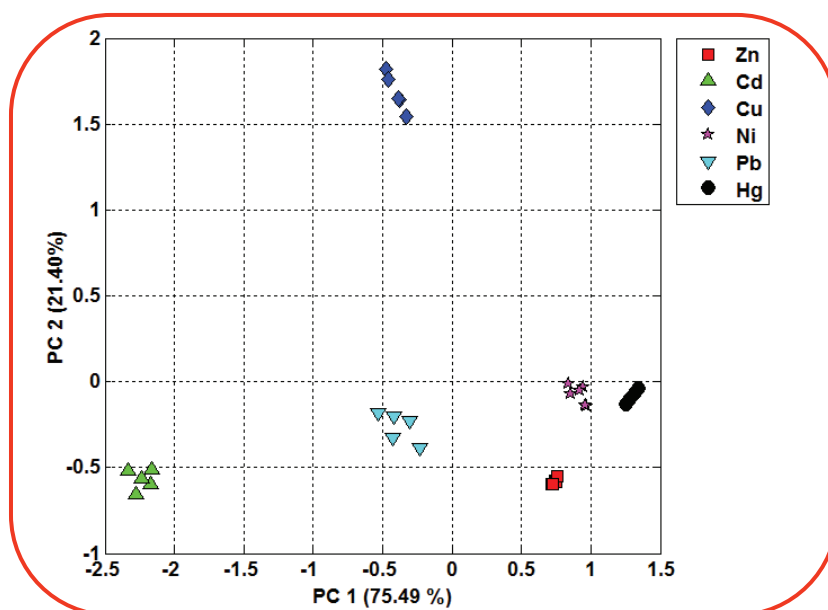


Figure IV.34: ACP de la base d'apprentissage des métaux lourds moyennant les paramètres des voltammogrammes de la DPASV (métaux pris séparément).

III.3.4.2. Variables utilisées : paramètres extraits des voltammogrammes dérivés

Certes, l'information pertinente est contenue dans le pic des voltammogrammes de la DPASV surtout dans le cas des solutions des métaux lourds, néanmoins, afin de bien étudier les données des eaux synthétique et réelle du Rhône, nous avons travaillé avec les voltammogrammes dérivés. En effet, les signaux dérivés permettront de déceler d'autres pics invisibles principalement dans le cas des signaux initiaux issus de la caractérisation des eaux synthétique et réelle. Par conséquent, cinq paramètres ont été extraits du voltammogramme dérivé de la DPASV (Figure IV.35): la position du pic (potentiel), la hauteur, la hauteur (g) qui définit la hauteur correspondante à la position du pic moins un pas de $-0.01V$, la hauteur (d) qui définit la hauteur correspondante à la position du pic plus un pas de $0.01V$ et la largeur à mi-hauteur.

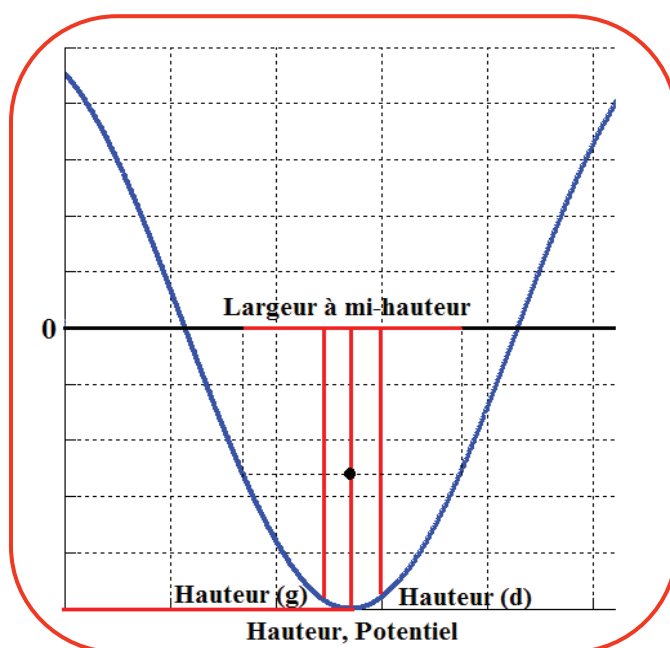


Figure IV.35: Paramètres extraits des voltammogrammes dérivés de la DPASV.

Après avoir normalisé ces variables, nous avons appliqué l'ACP sur la matrice des données pour établir un référentiel d'étude à base des paramètres des voltammogrammes dérivés. La figure IV.36 montre une illustration des résultats de l'ACP de la base d'apprentissage. Avec les 3 premières composantes principales, 97.96% de l'information contenue dans la base est capturée. Ainsi, l'ensemble des métaux est bien discriminé [38].

D'après cette première étude, nous pouvons conclure que la langue électronique à base de l'électrode de BDD est capable de discriminer entre les six métaux lourds caractérisés. Les résultats de l'identification de ces métaux dans l'eau synthétique du Rhône nous permettront de trancher sur le choix du référentiel d'étude convenable pour identifier les métaux lourds dans le cas réel de l'eau du fleuve Rhône.

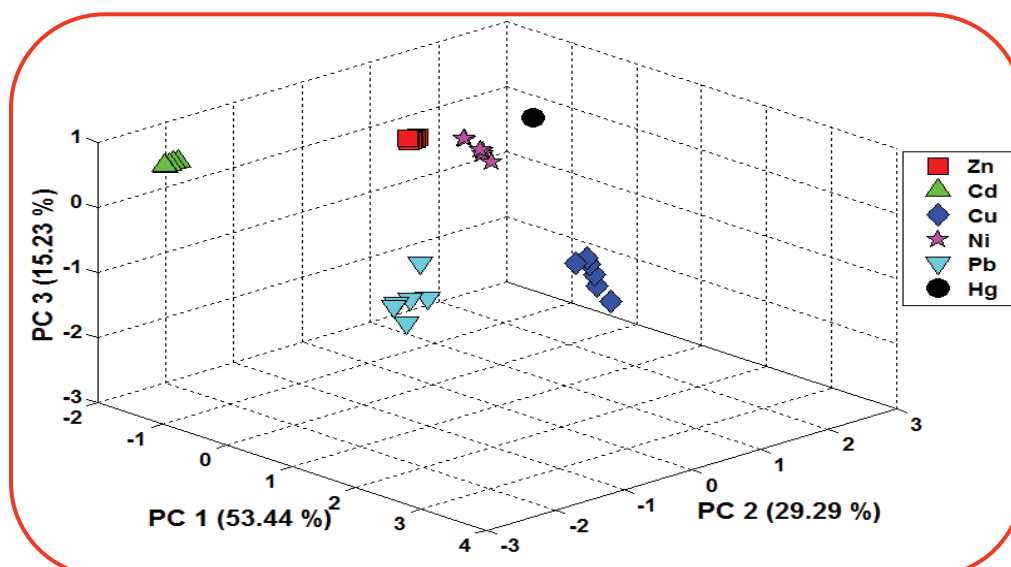


Figure IV.36: ACP de la base d'apprentissage des métaux lourds moyennant les paramètres des voltammogrammes dérivés de la DPASV (métaux pris séparément).

III.3.5. Identification des métaux lourds par l'ACP

III.3.5.1. Dans l'eau synthétique du Rhône

Un des avantages de l'ACP, c'est que nous pouvons l'utiliser pour identifier des éléments inconnus à travers des règles de classification préalablement établies par une base d'apprentissage. Dans notre cas, cette règle est définie par la discrimination des métaux seuls. On s'en servira donc pour identifier les pics (métaux) apparaissant dans les voltammogrammes de l'eau synthétique. La figure IV.37 illustre les résultats d'identification des métaux lourds dans l'eau synthétique du Rhône en se basant sur le référentiel établi à travers les paramètres extraits des voltammogrammes de la DPASV.

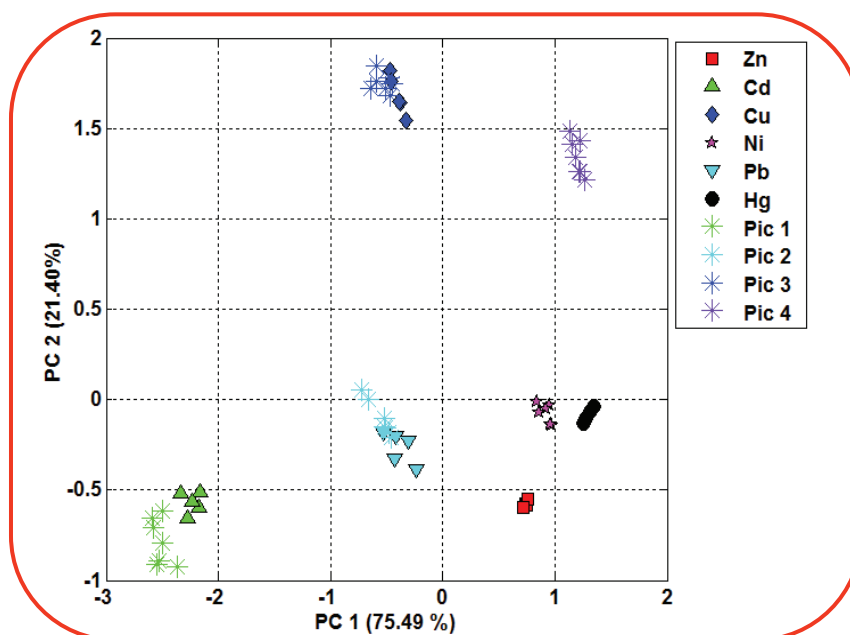


Figure IV.37: Identification des métaux lourds dans l'eau synthétique du Rhône par ACP en utilisant les paramètres extraits des voltammogrammes de la DPASV.

En analysant les résultats de l'ACP, on peut dire que nous sommes parvenus à identifier trois métaux qui sont le Cuivre, le Cadmium et le Plomb. Le quatrième pic n'a pas pu être identifié. Ces résultats sont insatisfaisants vu que les paramètres extraits des voltammogrammes de la DPASV pour l'identification des métaux dans l'eau synthétique ne tiennent pas compte des données des pics d'amplitude très réduite (pratiquement invisible). Nous utiliserons donc les voltammogrammes dérivés pour faire apparaître tout pic susceptible d'apporter une indication sur son origine. En utilisant la dérivée, nous avons pu déceler 6 pics dans les voltammogrammes de la DPASV pour l'eau synthétique du Rhône (Figure IV.38).

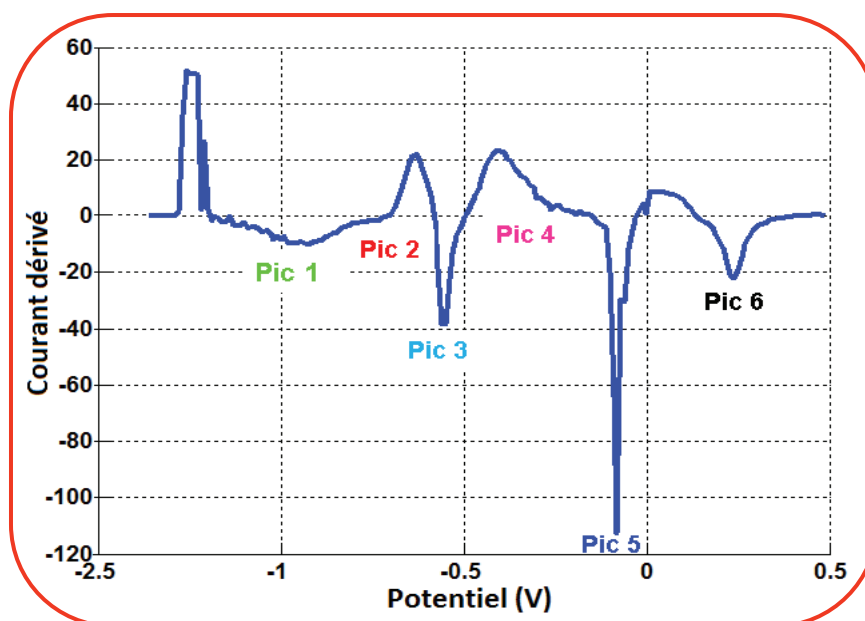


Figure IV.38: Voltammogrammes dérivés obtenus avec la microcellule en BDD pour l'eau synthétique du Rhône.

Les cinq variables déjà définies ont été extraites de chaque pic et ont été normalisées avant d'être analysées par l'ACP. La figure IV.39 montre les résultats d'identification des métaux lourds dans l'eau synthétique du Rhône. Nous avons pu obtenir un résultat impressionnant en ce qui concerne l'identification de chacun des 6 pics. En effet, en dépit de la présence des éléments perturbateurs comme le Cu et le Hg, le dispositif de la langue électronique identifie parfaitement les six métaux lourds. Le défi maintenant est de tester la puissance du dispositif pour identifier les métaux dans le cas réel, c'est-à-dire, identifier les métaux dans l'eau du Rhône. Par ailleurs, il est évident que le référentiel à base des paramètres extraits des voltammogrammes dérivés de la DPASV sera retenu pour faire cette identification.

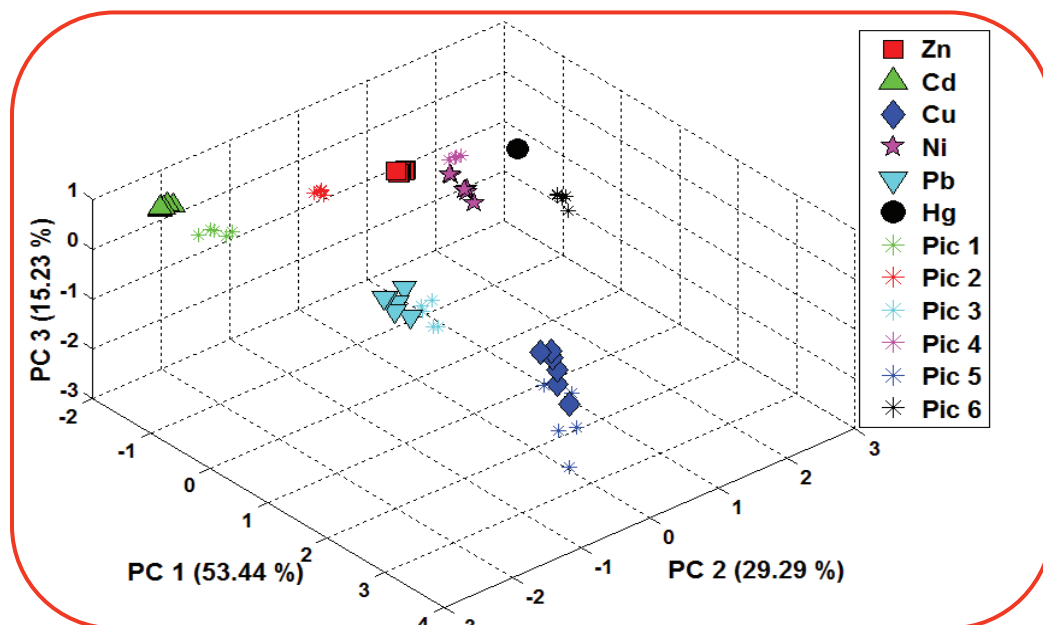


Figure IV.39: Identification des métaux lourds dans l'eau synthétique du Rhône par ACP en utilisant les paramètres extraits des voltammogrammes dérivés de la DPASV.

III.3.5.2. Dans l'eau réelle du Rhône

La figure IV.40 montre le voltammogramme dérivé de la DPASV pour l'eau réelle du Rhône. En comparant cette figure avec celle du voltammogramme initial (Figure IV.33 (b)), on voit bien que l'opération "dérivée" a donné naissance à deux nouveaux pics. Par conséquent, nous avons à identifier 6 pics en se basant sur le référentiel d'étude (Figure IV.36) établi par l'intermédiaire des cinq paramètres extraits des voltammogrammes dérivés.

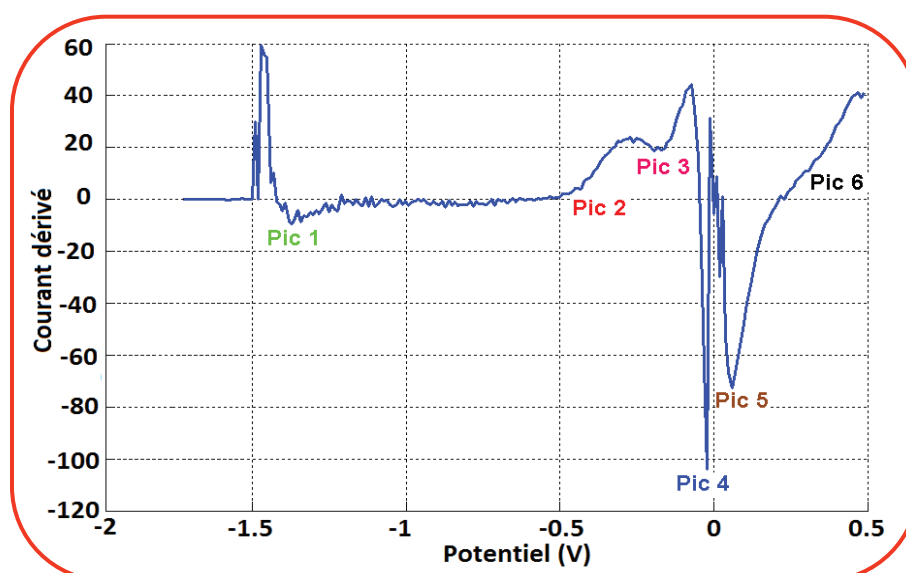


Figure IV.40: Voltammogrammes dérivés obtenus avec la microcellule en BDD pour l'eau réelle du Rhône.

Les résultats d'identification des métaux lourds de l'eau réelle du Rhône sont illustrés sur la figure IV.41. Sur cette représentation graphique, une meilleure identification du Cd, Zn, Ni, Cu et du

Hg a été observée. Nous remarquons que le Pb n'a pas pu être identifié et le Pic 5 est proche du Cu. Probablement, l'apparition de ce pic est due à la formation de composés bimétalliques avec le Cu.

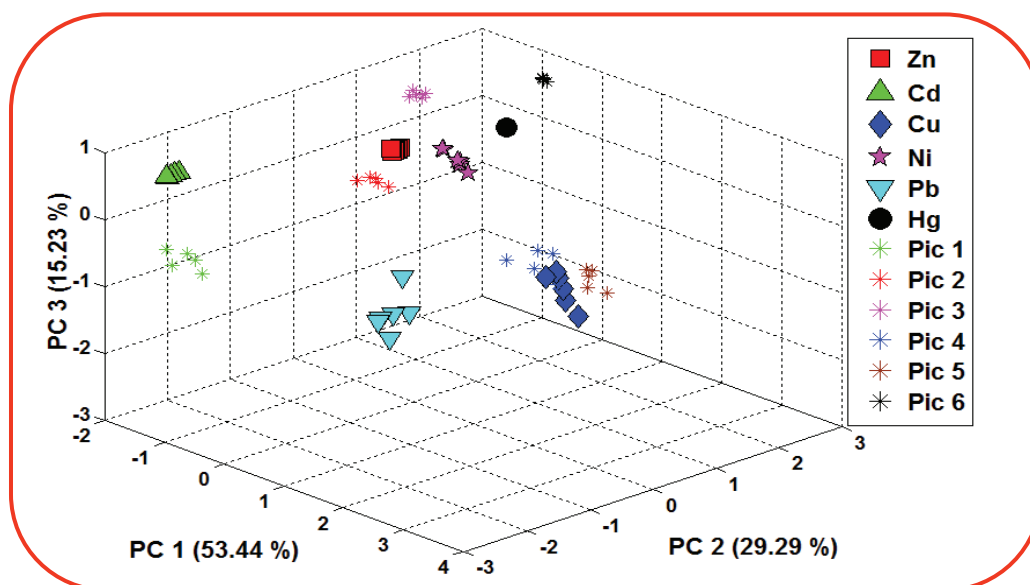


Figure IV.41: Identification des métaux lourds dans l'eau réelle du Rhône par ACP en utilisant les paramètres extraits des voltammogrammes dérivés de la DPASV.

Ainsi, face à toutes les difficultés que l'on rencontre généralement dans la détection simultanée ainsi que dans l'identification des métaux lourds dans une eau de rivière, et en dépit de toutes les complexations possibles, nous avons réussi, à l'aide de la langue électronique à base de la microcellule en BDD, à identifier cinq métaux lourds parmi les 6 ciblés dans l'eau réelle du Rhône.

III.3.6. Récapitulatif

Au cours de ce travail, nous avons testé une nouvelle langue électronique, réalisée à base d'une microcellule en BDD et micro-usinée par un laser femto-seconde, pour la détection simultanée puis l'identification de six métaux lourds (Pb, Hg, Cu, Cd, Ni, et le Zn) dans l'eau du fleuve Rhône. En effet, nous avons, tout d'abord, commencé par caractériser les solutions des métaux lourds prises séparément en vue de constituer une base d'apprentissage qui servira comme un modèle ou un référentiel pour toutes nos prochaines analyses. Ensuite, nous avons caractérisé par la DPASV une eau synthétique (préparée à base des teneurs en métaux lourds du Rhône) et une eau réelle du Rhône. L'analyse attentive de voltammogrammes de la DPASV nous a incité à travailler avec les paramètres extraits des spectres dérivés pour mener à bien une analyse multivariée à l'aide de l'ACP. Les résultats de l'identification ont montré que la langue électronique a pu reconnaître l'ensemble des métaux testés dans de l'eau synthétique contre cinq sur six dans de l'eau réelle du Rhône. Ainsi, le dispositif réalisé assure une étude semi-quantitative complète de l'eau du Rhône et susceptible d'être utilisé, *in situ*, pour des analyses qualitative et quantitative pour d'autres eaux de rivières.

IV. Conclusion

Ce chapitre synthétise les résultats obtenus par les systèmes sensoriels artificiels pour différentes applications agroalimentaires et environnementales. Le couplage d'une matrice de capteurs opérant en milieux gazeux ou aqueux et un prétraitement adéquat avec des méthodes d'analyses multivariées s'est avéré être une approche efficace pour la caractérisation rapide des arômes et des saveurs des produits analysés.

Dans un premier temps, nous avons étudié la capacité du dispositif expérimental de nez électronique, formé d'une matrice de capteurs de type TGS pour discriminer cinq types de drogues: cannabis moulu, plantes de cannabis, hashich, poudre de tabac et plantes de tabac. Nous avons réalisé, par les SVM, 98.5 % de taux de réussite pour l'identification des cinq variétés de drogues et 100 %, par l'ADL pour la discrimination des drogues à base du cannabis. Cette parfaite classification est basée a fortiori sur la détection de composés de caryophyllènes dans l'espace de tête du hashich identifiés par la CPG-SM.

En deuxième lieu, nous avons effectué une analyse de l'espace de tête des fromages préparés à partir de laits de vache, de chèvre et de leur mélange par le même dispositif de nez électronique. En utilisant l'ACP, nous avons montré trois états de fraîcheur pour les deux fromages purs conservés à 4 °C au réfrigérateur pendant 30 jours. Comme technique supervisée, nous avons appliqué les SVM qui nous ont permis d'obtenir 98.18 % des données qui sont correctement validées et reclassées dans la même classe que celle définie a priori par l'ACP. Nous avons également démontré la capacité du nez électronique d'identifier un fromage adultéré produit à partir de différents pourcentages de laits de vache et de chèvre avec un taux de réussite de 91,66% réalisé par l'ADL.

L'application du nez électronique pour discriminer les eaux potables (minérales, de source, de robinet, gazeuse) et usées a été également étudiée. L'ACP et l'ADL nous ont permis de visualiser nettement les différences existant entre les eaux potables et usées sans que le système puisse discriminer l'ensemble des eaux étudiées. Nous avons expliqué ces résultats par le fait que l'eau usée urbaine est dominée par un arsenal de bactéries créant une mauvaise odeur ce qui n'est pas le cas pour les eaux potables. L'utilisation des réseaux de neurones artificiels de type PMC pour tenir compte du caractère non linéaire des capteurs TGS n'a pas pu résoudre la limitation du nez électronique. Par contre, une langue électronique potentiométrique à base de huit ISEs plus une électrode de référence Ag/AgCl a pu rapidement apprécier les fortes différences qui existent entre les variétés des eaux. Nous avons attribué cette bonne discrimination à la différence de la minéralisation des eaux et aux différents teneurs de Abieta-8,11,13-trien-7-1 et de Totarol-7-1 (identifiés par la CPG-SM) existant dans la majorité des eaux testées. Ces composés n'existent pas dans l'eau usée.

Avant d'achever ce chapitre, nous avons montré la puissance d'une langue électronique voltammétrique conçue à base d'une électrode de Diamant Dopé au Bore pour le contrôle des phases de traitement des eaux usées domestiques et hospitaliers. La DPASV a été utilisée comme une méthode électrochimique pour caractériser ces eaux. En utilisant l'ACP, nous avons pu observer une parfaite discrimination entre les quatre eaux usées justifiant ainsi de la qualité du traitement employé dans la station d'épuration de Bellecombe. L'analyse supervisée par les KNN a validé ce résultat en réalisant un taux de réussite de 100 % pour l'identification des eaux.

La même langue électronique a été appliquée pour la détection simultanée puis l'identification de six métaux lourds (Pb, Hg, Cu, Cd, Ni, et le Zn) dans l'eau du fleuve Rhône. Pour ce faire, nous avons caractérisé les solutions des métaux lourds séparément pour élaborer une base de données d'apprentissage (référentiel) exploitant des variables caractéristiques des voltammogrammes dérivés de la DPASV. Ensuite, nous avons analysé une eau synthétique préparée à base des teneurs en métaux lourds du Rhône en vue de les identifier. Moyennant l'ACP, nous avons pu identifier les six métaux lourds dans l'eau synthétique en dépit de la présence des éléments perturbateurs comme le Cuivre et le Mercure. La même étude a été conduite sur l'eau réelle du Rhône dans laquelle nous avons pu identifier cinq sur six des métaux ciblés.

Bibliographie

- [1] United Nations Office on Drugs and Crime, Morocco Cannabis Survey, 2003.
- [2] C. Balducci, G. Nervegna and A. Cecinato, *Analytica Chimica Acta*, 641 (2009) pp. 89–94.
- [3] A. Amari, Thèse de doctorat, Université Moulay Ismaïl (Meknès), 2009.
- [4] Z. Haddi, A. Amari, H. Alami, N. EL Bari, E. Llobet and B. Bouchikhi, Poster presentation in the Fifth International Workshop on "Biosensors for Food Safety and Environmental Monitoring" Ouarzazate, Morocco, 06–08 October 2011.
- [5] Z. Haddi, A. Amari, N. EL Bari, E. Llobet and B. Bouchikhi, *Sensors and Actuators B*, 155 (2011) pp. 456–463.
- [6] N. El Barbri, A. Amari, M. Vinaixa, B. Bouchikhi, X. Correig and E. Llobet, *Sensors and Actuators B*, 128 (2007) pp. 235–244.
- [7] A. Amari, N. El Bari and B. Bouchikhi, *Sensors & Transducers Journal*, 102 (2009) pp. 33–44.
- [8] O. Helli, Thèse d'Université, Université de Metz, 2003.
- [9] Z. Haddi, A. Amari, H. Alami, N. EL Bari, E. Llobet and B. Bouchikhi, Poster presentation ISOEN, New York, USA, May 2–5, 2011.
- [10] Z. Haddi, A. Amari, N. EL Bari, E. Llobet and B. Bouchikhi, Poster presentation aux 7^{èmes} JOURNEES MAGHREB-EUROPE MADICA, Tabarka, Tunisie, Octobre 20–22, 2010.
- [11] Groupe d'étude des marchés de restauration collective et de nutrition, Spécification technique n° B3-07-09, Juillet 2009.
- [12] J.R. Bishop and M. Smukowski, *Food Protection Trends*, 26 (2006) pp. 714–724
- [13] Z. Haddi, A. Amari, F. E. Annanouch, A. Ould Ali, N. El Bari and B. Bouchikhi, *Sensor Letters*, 9 (2011) pp. 2229–2231.
- [14] Z. Haddi, A. Amari, F. E. Annanouch, N. EL Bari and B. Bouchikhi, Oral presentation aux 7^{èmes} JOURNEES MAGHREB-EUROPE MADICA, Tabarka, Tunisie, Octobre 20–22, 2010.
- [15] Z. Haddi, F. E. Annanouch, A. Amari, A. Hadoune, N. El Bari and B. Bouchikhi, *Proceedings of IEEE Sensors*, (2010) pp. 771–774.
- [16] F. Proulx, M. Rodriguez and J.-B. Sérodes, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 23 (2010) pp. 303–323.
- [17] Organisation mondiale de la santé, Série de monographies, Prévention et destruction des goûts et des odeurs, N° 49, pp 32-59.
- [18] Z. Haddi, S. Ihlou, M. Bougrini, Y. Braham, A. Amari, M. Souiri, N. El Bari, A. Maaref, A. Othmane, N. Jaffrezic-Renault and B. Bouchikhi, Poster presentation aux 8^{èmes} JOURNEES MAGHREB-EUROPE MADICA, Sousse, Tunisie, Novembre 07–09, 2012.
- [19] R. Martinez-Máñez, J. Soto, Eduardo Garcia-Breijo, L. Gil, J. Ibáñez and E. Llobet, *Sensors and Actuators B*, 104 (2005) pp. 302–307.
- [20] D. Kirsanov, O. Zadorozhnaya, A. Krashennnikov, N. Komarova, A. Popov and A. Legin, *Sensors and Actuators B*, 179 (2013) 282–286.
- [21] Z. Haddi, M. Bougrini, K. Tahri, Y. Braham, M. Souiri, N. El Bari, A. Maaref, A. Othmane, N. Jaffrezic-Renault and B. Bouchikhi, In Press, Accepted Manuscript, *Sensors and Transducers Journal*, 2013.

- [22] F. Winquist, E. Rydberg, S. Holmin, C. Krantz-Rülcker and I. Lundström, *Analytica Chimica Acta*, 471 (2002) pp. 159–172.
- [23] A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, C. Di Natale, E. Mazzone and A. D’Amico, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) pp. 232–234.
- [24] K. Toko, *Materials Science and Engineering*, C4 (1996) pp. 69–92.
- [25] A. Sbartaï, P. Namour, A. Errachid, J. Krejci, R. Šejnohová, L. Renaud, M. Larbi Hamlaoui, A.-S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, H. Soder, E. Audouard, J. Granier and N. Jaffrezic-Renault, *Analytical Chemistry*, 84 (2012) pp. 4805–4811.
- [26] N. Jaffrezic-Renault, A. Sbartaï, A. Errachid, L. Renaud, P. Namour, A.-S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, H. Soder, E. Audouard and J. Granier. French patent, 1250807, 2012.
- [27] F. Winquist, *Microchimica Acta*, 163 (2008) pp. 3–10.
- [28] E. Richards, C. Bessant and S. Saini, *Electroanalysis*, 14, 2002, pp. 1533–1542.
- [29] P. Ciosek, Z. Brzózka, W. Wróblewski, E. Martinelli, C. Di Natale and A. D’Amico, *Talanta*, 67 (2005) pp. 590–596.
- [30] L.A. Dias, A.M. Peres, A.C.A. Veloso, F.S. Reis, M. Vilas-Boas and A.A.S.C. Machado, *Sensors and Actuators B*, 136 (2009) pp. 209–217.
- [31] Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, J. M. Gutiérrez, X. Cetó, A. Mimendia and M. del Valle, *American Institute of Physics (AIP) Conf. Proc.*, 1362 (2011) pp. 189–190.
- [32] K. Sghaier, H. Barhoumi, A. Maaref, M. Siadat and N. Jaffrezic-Renault, *Journal of Water Resource and Protection*, 3 (2011) pp. 531–539.
- [33] D. Calvo, A. Duran and M. del Valle, *Analytica Chimica Acta*, 600 (2007) pp. 97–104.
- [34] X. Cetó, J. M. Gutiérrez, M. Gutiérrez, F. Céspedes, J. Capdevila, S. Mínguez, C. Jiménez-Jorquera and M. del Valle, *Analytica Chimica Acta*, 732 (2012) pp. 172–179.
- [35] Z. Haddi, A. Sbartaï, P. Namour, A. Errachid, N. El Bari, B. Bouchikhi and N. Jaffrezic-Renault, Article soumis à *Sensors and Transducers Journal*, 2013.
- [36] Z. Haddi, A. Sbartaï, P. Namour, A. Errachid, N. El Bari, B. Bouchikhi and N. Jaffrezic-Renault, Poster presentation aux 8^{èmes} JOURNEES MAGHREB-EUROPE MADICA, Sousse, Tunisie, Novembre 07–09, 2012.
- [37] Z. Haddi, A. Sbartaï, P. Namour, N. El Bari, B. Bouchikhi and N. Jaffrezic-Renault, Article soumis pour publication à *MRCT-CNRS*, 2013.
- [38] Z. Haddi, A. Sbartaï, P. Namour, N. El Bari, B. Bouchikhi and N. Jaffrezic-Renault, Poster présentation au 6^{ème} Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation, CPE, Lyon, France, 29–30 Janvier 2013.

CHAPITRE V

Application des systèmes multicapteurs hybrides à la discrimination de quelques produits agroalimentaires

I. Introduction

Les systèmes multicapteurs hybrides ont depuis peu suscité un intérêt certain dans la communauté scientifique [1-3]. Ils s'appuient principalement sur la fusion des données provenant de plusieurs capteurs de nature différente. De par ce formalisme, la fusion des données permet, de plus, la prise en compte des variables hétérogènes bien souvent imparfaites (imprécises, incertaines et incomplètes) modélisées sous forme de sources qu'il s'agit de combiner, agréger, fusionner pour générer une information plus riche et complète. Nous récapitulons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus par les systèmes multicapteurs hybrides et nous en faisons la synthèse.

Dans un premier temps, nous utiliserons une langue électronique hybride pour discriminer trois variétés de bières. Ce dispositif est constitué de deux familles de capteurs: quinze électrodes sélectives aux ions (ISEs) et six capteurs voltammétriques à base d'époxy de graphite modifiés. Pour effectuer la fusion des données issues de ces capteurs, nous avons choisi le niveau d'abstraction bas suivi de la méthode dite "pas à pas par l'Analyse Discriminante Linéaire ou (Stepwise LDA)" pour la sélection des variables pertinentes.

Une seconde partie de ce travail a été consacrée à la caractérisation de onze variétés de jus de fruits tunisiens par couplage des données du nez électronique (cinq capteurs de type TGS) et une langue électronique potentiométrique (six ISEs). Une étude intermédiaire a été menée pour évaluer la capacité et la limitation de chaque dispositif et ainsi exploiter la fusion des données pour mieux discriminer les jus de fruits.

Enfin dans une dernière partie et dans l'objectif d'améliorer davantage les résultats de classification des huiles marocaines vierges issues de cinq régions différentes, nous avons exploité la fusion des données du nez électronique et de la langue électronique voltammétrique (quatre électrodes de travail). Ce modèle a été utilisé en se basant sur la fusion des données par le niveau d'abstraction bas suivi d'une sélection de variables par l'analyse de variance (ANOVA) pour éliminer toutes les variables nuisibles à une parfaite caractérisation.

II. Caractérisation et discrimination des bières par utilisation d'une langue électronique hybride

II.1. Objectif de l'étude

La bière est une boisson alcoolisée populaire, et probablement l'une des plus anciennes fabriquées par l'Homme. Le brassage est basé sur la fermentation de l'amidon, généralement issu de grains de céréales telles que l'orge, le blé, le maïs et le riz. La plupart des bières sont aromatisées avec des houblons, qui ajoutent l'amertume et l'arôme, en plus, ils peuvent agir comme des agents de conservation naturels [4]. L'effet direct de l'utilisation du houblon est la libération des acides α , qui, pendant le processus d'ébullition sont converties en acides iso- α , dont la valeur est importante non seulement pour la stabilité de la mousse, mais aussi à cause de leurs effets bactéricides [5].

Jusqu'à présent, différentes variétés de bière ont été créées à travers le monde. Elles varient essentiellement en fonction de la saveur, la couleur et l'arôme. À cet égard, la bière est généralement classée en deux types selon la levure utilisée pour la fermentation. Ces deux classes sont les Ales, qui utilisent la levure de fermentation haute, et les Lagers, qui sont brassées avec de la levure de fermentation basse. D'une part, certaines variétés communes des Ales comprennent l'Ale de la variété indienne (Indian Pale Ale, IPA), qui ont souvent un goût de noisette ou de l'état de fruité, et le Stout qui est facilement identifié par sa couleur très foncée et un goût torréfié. D'autre part, certaines bières Lagers se trouvent selon plusieurs variétés: la Pilsen pourrait être considérée comme le type le plus populaire de la bière dans le monde (identifié par sa couleur jaune dorée et un goût généralement équilibré) ou la variété américaine des Lagers, principalement produites en Amérique, et caractérisée par sa couleur claire, son goût léger ainsi que sa haute teneur en acide carbonique [6].

L'amertume est une des caractéristiques importantes des bières. Sa détermination est en étroite relation avec la quantité totale des acides iso- α . Cette propriété est actuellement quantifiée à l'échelle des unités européennes d'amertume (UER). Il existe plusieurs méthodes liées à la détermination des acides iso- α dans les bières, par exemple, en utilisant des techniques comme la spectrophotométrie d'ultraviolet (UV) et la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplées aux UV ou spectrométrie de masse (MS) [7,8]. Cependant, ces méthodes analytiques exigent souvent un temps d'analyse long, un prétraitement de l'échantillon et des équipements très coûteux. Dans ce sens, et en raison de ses caractéristiques intéressantes, les langues électroniques représentent des systèmes d'analyses chimiques prometteurs pour l'analyse des aliments et des boissons [9]. La conception des langues électroniques dépend essentiellement du choix de la matrice des capteurs et de sa capacité à fournir une empreinte chimique utile à partir des échantillons. Cette caractéristique pourrait être améliorée si on utilise des capteurs avec différents

principes de mesures (par exemple, potentiométrie, voltampérométrie et impédancemétrie). Cependant, l'utilisation de plusieurs sources exige des outils de traitement de données plus efficaces. La fusion des données de capteurs est par ailleurs une stratégie qui combine et analyse les données multi-sources pour tirer profit de leurs caractéristiques. Ceci a pour objectif d'améliorer la représentation des informations pour construire un modèle de prédiction ou de décision très puissant [10]. La fusion des données est donc un outil qui rend compatible les données provenant de mesures de nature très différente. Ainsi, l'objectif de ce travail est d'utiliser une langue électronique hybride, constituée par la combinaison des capteurs potentiométriques et voltammétriques, pour la classification de trois variétés de bières.

II.2. Provenance des échantillons

Les échantillons étudiés ont été fournis par une brasserie artisanale (Art Cervecers Company, Canovelles, Barcelone) et par un supermarché local. Un total de 25 échantillons de bières de différentes marques et variétés ont été sélectionnés. Les échantillons ont été choisis en fonction des types de bières mentionnés (IPA, Lager et Stout) et en tenant compte de sa méthode de production (artisanale ou commerciale), afin de disposer d'un ensemble d'échantillons diversifié. De cette façon, le lot formé comprenait 17 échantillons de « Lager », 3 de « IPA » et 5 bières de « Stout ». Le tableau V.1 résume les informations détaillées des différents types et marques de bières utilisées.

Tableau V.1: Variétés et marques de bières étudiées.

Variété	Marque
Lager	AK Damm, Amstel, Budweiser, Carlsberg, Cervesa Montseny Malta, Cervesa Pilsen Bonpreu, Estrella Damm, Glimbergen, Heineken, Moritz, Orus Art 2B, Orus Art 2C, Orus Art Lager 2A, Pilsner Urquell, Saaz, San Miguel, Voll Damm
IPA	Cervesa Montseny Lupulus, Flama Art 2A, Flama Art 2B,
Stout	Bock Damm, Cervesa Montseny Negra, Fosca Art 2A, Fosca Art 2B, Guinness

Chaque bouteille de bière a été ouverte juste avant le début de la mesure pour éviter l'oxydation et la perte de CO₂ de l'échantillon. En outre, chaque échantillon de bière a été dilué dans de l'eau distillée avec un rapport de 30:70 de bière et d'eau respectivement, afin de réduire au minimum l'apparition de bulles à la surface des électrodes. Les mesures potentiométriques et voltammétriques ont été effectuées immédiatement après cette dilution.

II.3. Caractérisation des bières par la langue électronique potentiométrique

La langue électronique potentiométrique que nous avons utilisée contient 15 électrodes sélectives aux ions (ISEs) à membrane solide de type Polymère en Chlorure de Polyvinyle (PVC) et une électrode de référence Ag/AgCl (Orion 90-02-00). Les 15 capteurs potentiométriques sont sélectifs aux espèces suivantes: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} I, Ca^{2+} II, Ca^{2+} III, Mg^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , Cation Générique I, Cation Générique II, NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Anion Générique [11].

II.3.1. Réponses des ISEs

Les réponses des ISEs sont données sous la forme de représentations radiales du potentiel observé pour chaque ISE immergée dans les trois variétés de bières (Figure V.1). Ces représentations vont permettre de construire des empreintes numériques ou des signatures des échantillons de bière. En effet, certaines caractéristiques ioniques de la bière ont été observées, même si aucune variation claire n'existait entre IPA, Lager et Stout. Comme on peut le voir sur la figure V.1, les seules différences que nous pouvons remarquer concernent les ISEs Na^+ , H^+ et Ca^{2+} II. Dans le cas des ISEs tels que Cl^- , NO_3^- ou NH_4^+ , une faible différence entre au moins deux types de bières peut être observée sans qu'elle soit significative. D'autres ISEs tels que K^+ ou certains avec une réponse générique aux cations n'ont pas présenté de signaux distincts. Ceci est probablement dû à leur teneur semblable dans les bières [12].

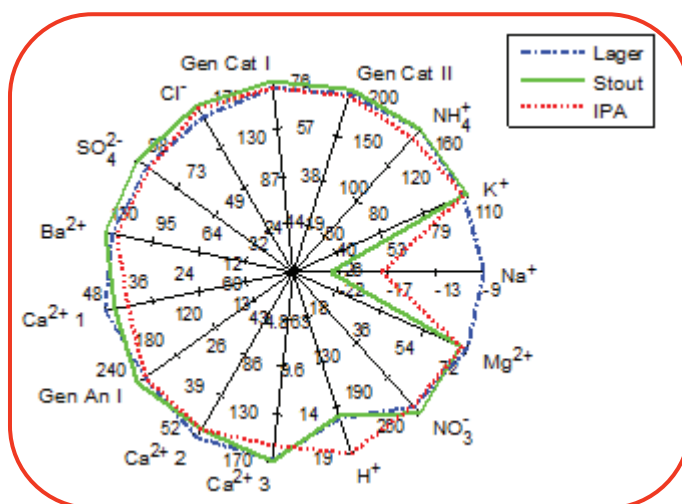


Figure V.1: Représentations radiales des 15 capteurs potentiométriques pour les trois variétés de bières.

II.3.2. Extraction des variables

Le seul paramètre qui varie dans le cas des réponses potentiométriques est le potentiel final enregistré après 5 min de l'immersion des électrodes dans les échantillons de bières. Par ailleurs, nous avons calculé la moyenne du potentiel final durant la dernière minute de mesure. Cette variable sera considérée comme l'ultime variable dans l'analyse des données. Comme nous avons 15

capteurs potentiométriques, chaque observation sera décrite par 15 variables représentatives. Nous n'avons pas procédé à une sélection de variables même si des capteurs ne répondent pas différemment aux trois variétés de bières. Ce choix est basé sur l'importance de ces capteurs; étant donné qu'il y a des ions dans l'eau (par exemple, le carbonate, le calcium, le magnésium, le sodium, le chlorure, le sulfate ainsi que le pH) dont la concentration permet de déterminer la variété de bière obtenue et à laquelle beaucoup d'attention est accordée au cours du brassage [6].

II.3.3. Discrimination des bières par l'ACP

La base de données d'apprentissage comprend 25 échantillons de bières et 15 variables. Nous avons appliqué l'ACP à cette base de données. La représentation graphique issue de cette analyse permet de voir la répartition des données dans un espace en 3D (Figure V.2). Avec les trois premières composantes principales (CP), 86,48% de l'information contenue dans la base de données est retenue [12]. Aucune discrimination n'a pu être tirée de cette projection. La raison est peut-être liée au fait que la relation entre les capteurs potentiométriques utilisés n'exprime pas assez de sensibilité croisée aux bières étudiées.

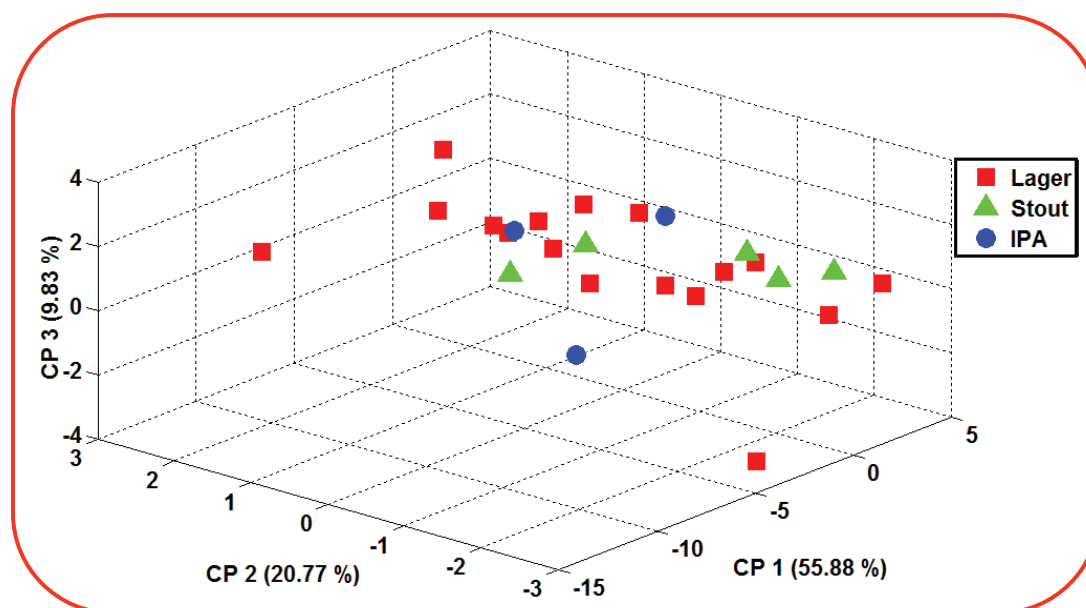


Figure V.2: Projection en 3D des 25 individus de bières par la langue électronique potentiométrique.

II.3.4. Identification des bières par l'ADL

L'utilisation de l'ACP seule ne permet pas de trancher quant à la capacité de la langue électronique potentiométrique de discriminer entre les différentes variétés de bières. Toutefois, l'appui sur une méthode supervisée, en l'occurrence l'ADL, pourrait confirmer ou infirmer les résultats obtenus. Dans ce sens, nous avons appliqué l'ADL à la même base de données pour en tirer le taux de réussite réalisé par le biais de la méthode de validation croisée "par élimination". Le choix

de cette méthode est dû à la limitation des échantillons dont nous en disposons. Par ailleurs, cette approche est la mieux adaptée pour examiner la base de données de taille non significative. Le tableau V.2 représente la matrice de confusion du système de reconnaissance des trois types de bières. 13 échantillons parmi 25 s'avèrent mal reclassés conduisant à un très faible taux d'identification (48 %). Par conséquent, l'emploi de l'ADL n'a pas amélioré la situation en ce qui concerne la classification des bières ce qui prouve que la langue électronique utilisée n'est pas en mesure de démontrer son efficacité à différencier entre les différents échantillons de bières.

Tableau V.2: Matrice de confusion pour l'identification des trois variétés de bières par la langue électronique potentiométrique.

Classes		Classes des données a posteriori		
		Lager	Stout	IPA
Affectati on a priori	Lager	9	4	4
	Stout	2	2	1
	IPA	1	1	1

II.4. Caractérisation des bières par la langue électronique voltammétrique

La langue électronique voltammétrique est constituée de 6 capteurs à base d'époxy de graphite modifiés. Quatre d'entre eux ont été modifiés par l'ajout de cuivre, platine, polypyrrole, phtalocyanine, un sans ajout et le sixième est un biocapteur "glucose oxydase (GEC)" [13]. Une électrode de platine commercialisée (Modèle 52-67, Crison Instruments) est utilisée comme une électrode auxiliaire alors que Ag/AgCl (Thermo Orion 900200) a servi comme électrode de référence.

II.4.1. Voltammogramme cyclique des bières

La figure V.3 (A)-(F) montre les voltammogrammes obtenus lors de l'immersion des six capteurs dans les solutions des bières. D'un capteur à l'autre, nous constatons des comportements différents, non seulement au niveau de la forme du voltammogramme, mais aussi au niveau des courants obtenus. Ceci est principalement dû à la nature du dopant utilisé [12]. Par conséquent, différentes signatures peuvent dériver de chaque type de capteur. Nous avons noté des similitudes dans les voltammogrammes de chaque capteur en présence des trois variétés de bières. Toutefois, une légère différence au niveau des potentiels extrêmes des courbes d'oxydation et de réduction est observée.

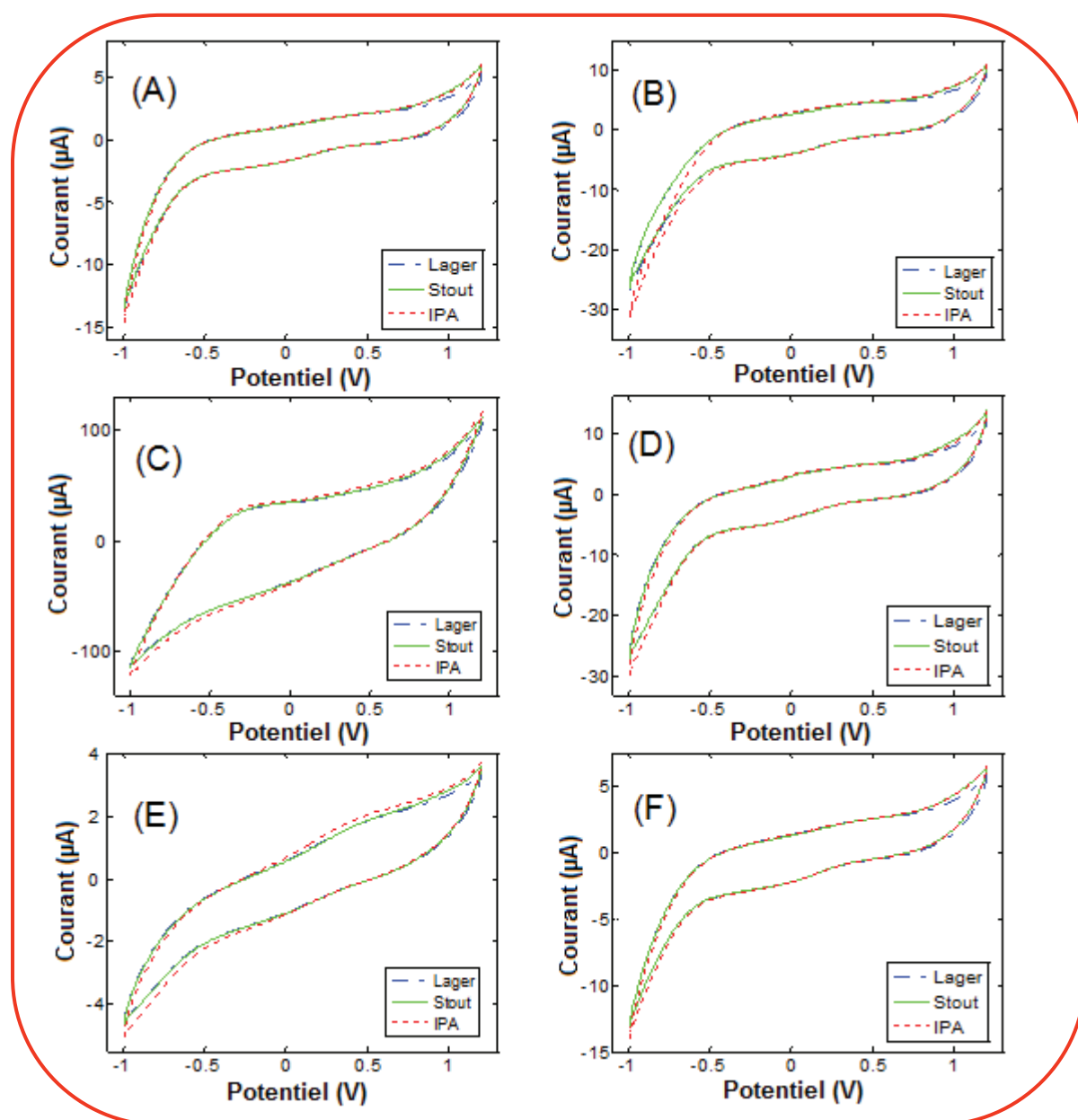


Figure V.3: Voltammogrammes cycliques de chaque capteur immergé dans les trois variétés de bières. (A): époxy de graphite, (B): phtalocyanine, (C): platine, (D): cuivre, (E): polypyrrole, (F): biocapteur "glucose oxydase".

II.4.2. Extraction des variables représentatives

Généralement, les réponses des capteurs voltammétriques contiennent des centaines de mesures, par conséquent, les régions ayant des caractéristiques stationnaires se chevauchent régulièrement. Afin d'éviter les redondances dans les informations et de pouvoir élaborer des modèles mathématiques appropriés avec une généralisation fidèle du signal original, cette contrainte doit être résolue. En d'autres termes, en récupérant des informations particulières du voltammogramme original, nous pourrions mieux décrire les observations sans se préoccuper du signal global. Pour atteindre cet objectif, sept caractéristiques représentatives du voltammogramme cyclique de chaque capteur ont été extraites comme on peut le voir sur la figure V.4. La liste

complète de ces variables est comme suit: (1) $I_{\text{moy}} [-1, -0.50]$: la valeur moyenne du courant mesuré dans la gamme de potentiel $[-1 \text{ V}, -0.50 \text{ V}]$, (2) $I_{\text{moy}} [-0.75, -0.50]$: la valeur moyenne du courant mesuré dans la gamme de potentiel $[-0.75 \text{ V}, -0.50 \text{ V}]$, (3) $I_{\text{moy}} [-0.25, 0]$: la valeur moyenne du courant mesuré dans la gamme de potentiel $[-0.25 \text{ V}, 0 \text{ V}]$, (4) $I_{\text{moy}} [0.25, 0.50]$: la valeur moyenne du courant mesuré dans la gamme de potentiel $[0.25 \text{ V}, 0.50 \text{ V}]$, (5) $I_{\text{moy}} [0.75, 1]$: la valeur moyenne du courant mesurée dans la gamme de potentiel $[0.75 \text{ V}, 1 \text{ V}]$, (6) $\Delta I (-0.75 \text{ V}) = I_{\text{max}} (-0.75 \text{ V}) - I_{\text{min}} (-0.75 \text{ V})$: la différence entre les valeurs minimale et maximale au potentiel -0.75 V , (7) $\Delta I (1 \text{ V}) = I_{\text{max}} (1 \text{ V}) - I_{\text{min}} (1 \text{ V})$: la différence entre les valeurs minimale et maximale au potentiel 1 V .

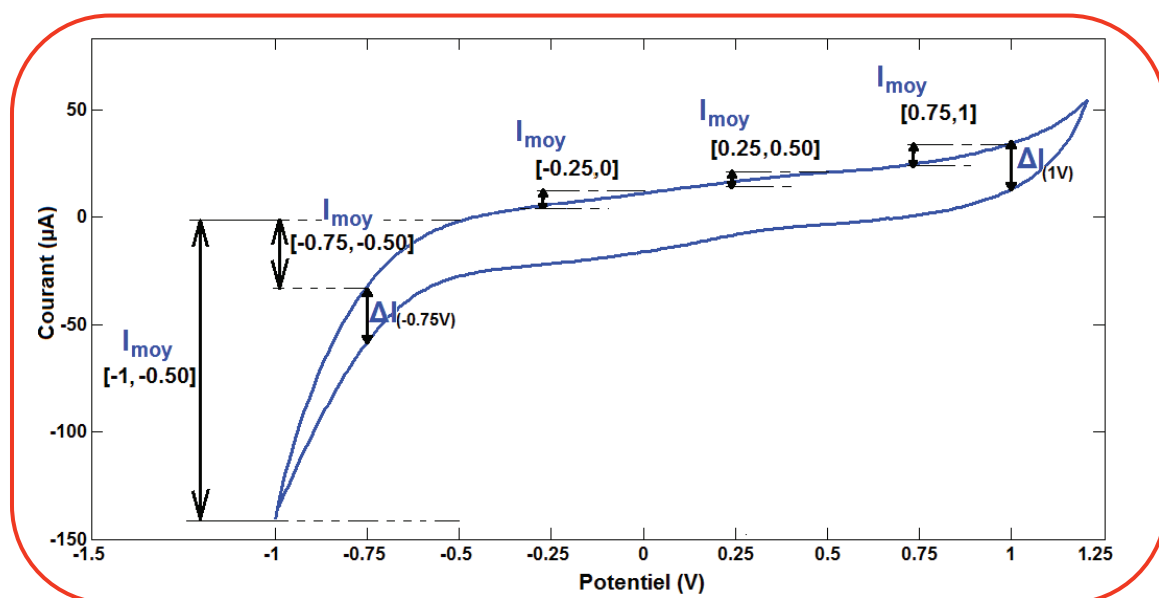


Figure V.4: Variables représentatives extraites des voltammogrammes cycliques des capteurs.

Le choix de ces variables peut être interprété d'un point de vue électrochimique. En effet, les variables sont extraites des régions où les différences entre les voltammogrammes peuvent être discernées. Celles-ci pourraient être prises comme des indicateurs des composés qui peuvent être facilement réduits tels que les flavonols ou oxydés tels que les saccharides.

Comme la matrice de la langue électronique contient six capteurs voltammétriques, chaque mesure sera décrite par 42 variables.

II.4.3. Discrimination des bières par l'ACP

Après avoir organisé les individus et les variables dans un tableau rectangulaire sous forme d'une base de données, nous avons appliqué un centrage et une réduction à l'ensemble des variables pour éliminer l'effet d'échelle. La figure V.5 montre la projection des observations sur les trois premières composantes principales CP1, CP2 et CP3. Ces trois CPs représentent collectivement 81,7% des informations contenues dans la base de données. Néanmoins, nous n'avons pu distinguer

aucune variété dans les bières étudiées. L'ensemble des échantillons se chevauchent et forment quasiment un seul nuage de points.

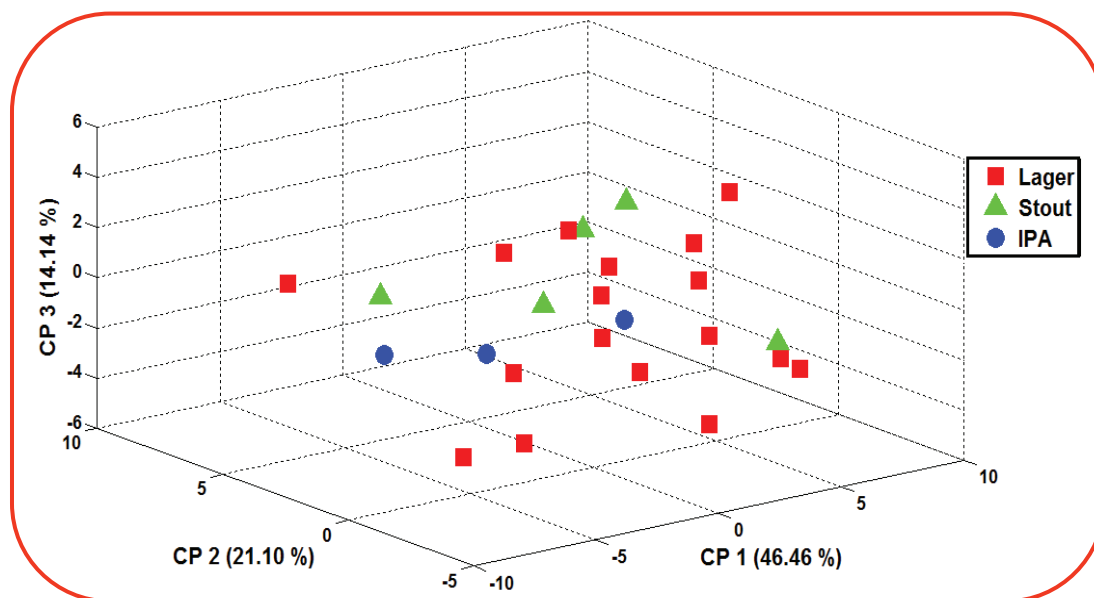


Figure V.5: Projection en 3D des 25 individus de bières par la langue électronique voltammétrique.

II.4.4. Identification des bières par l'ADL

Comme précédemment, le classifieur d'ADL a été appliqué sur les données de la langue électronique voltammétrique afin d'estimer le taux de réussite d'identification des échantillons de bières en utilisant l'approche de validation croisée "par élimination". Le tableau V.3 présente la matrice de confusion de l'ADL. Les lignes et les colonnes indiquent les classes a priori et a posteriori respectivement. Comme on peut le constater dans ce tableau, 7 échantillons seulement sont correctement classés parmi les 25 échantillons de bière ce qui a donné lieu à un taux de réussite de 28%. Par conséquent, la majorité des échantillons est mal classée. Ces résultats demeurent très loin de nos attentes, ce qui nous a motivé à chercher d'autres alternatives, en l'occurrence de la fusion des données des deux familles de capteurs.

Tableau V.3: Matrice de confusion pour l'identification des trois variétés de bières par la langue électronique voltammétrique.

Classes		Classes des données a posteriori		
		Lager	Stout	IPA
Affectation a priori	Lager	4	7	6
	Stout	1	2	2
	IPA	1	1	1

II.5. Caractérisation des bières par la langue électronique hybride

La langue électronique hybride comporte les deux matrices de capteurs: les 15 ISEs de la langue électronique potentiométrique et les 6 capteurs d'époxy de graphite modifiés de la langue électronique voltammétrique. Pour réaliser cette combinaison, le niveau d'abstraction bas a été choisi [14,15]. Dans notre cas, cela signifie que les bases de données de la langue électronique voltammétrique et potentiométrique sont fusionnées pour donner naissance à une matrice de données unique, avec un nombre de lignes égal au nombre d'échantillons et un nombre de colonnes égal à la somme des caractéristiques extraites des deux systèmes séparément. Néanmoins, la fusion des données des deux familles de capteurs pourrait fournir une redondance accrue ce qui va se répercuter sur la capacité d'identification. En effet, lorsque nous avons appliqué l'ACP sur les données fusionnées et normalisées, nous avons pu améliorer la discrimination des trois variétés de bières. Nous avons trouvé que la variété Lager est bien discriminée des Stout et IPA qui restent regroupées. Ce résultat a été validé par l'ADL avec un taux de réussite de 84%. Le fait que la langue électronique hybride n'a pas pu discriminer les trois variétés des bières revient au problème de dimensionnalité qui été exposé au paragraphe II.3 (chapitre III). Concrètement, les variables issues de la voltammétrie cyclique (42 variables) sont beaucoup plus importantes en comparaison avec celles issues de la potentiométrie (15 variables). De ce fait, les informations de la langue électronique voltammétrique dominent en grande partie l'ensemble des données. Ainsi, nous avons appliqué une sélection de variables à la matrice de la fusion des données par la méthode "pas à pas par l'ADL" ou "Stepwise LDA".

II.5.1. Sélection de variables de la matrice fusionnée

La méthode de sélection "pas à pas par l'ADL" a été appliquée pour désigner les variables de grande puissance discriminatoire tout en éliminant celles qui ne contribuent pas assez à la classification. En effet, nous avons choisi un seuil d'entrée $F_{in}=1,7$ pour que l'ADL rajoute une variable et un seuil de sortie $F_{out}=0,6$ pour qu'il élimine une variable déjà incluse. Les valeurs de seuils, calculées par la méthode lambda de Wilks, ont été choisies de façon à maintenir un équilibre entre un petit nombre de variables sélectionnées et un taux de réussite élevé. Par conséquent, seulement 15 variables de la base de données initiale ont été sélectionnées par cette procédure. 14 variables appartenant au jeu de données voltammétriques et une seule aux données potentiométriques ont finalement été nécessaires pour parvenir à la meilleure classification [12]. Par ailleurs, les résultats de cette sélection de variables suggèrent que des informations légèrement riches, relatives à la composition des bières (par exemple, les polyphénols, les flavonols, les saccharides, etc.) peuvent être déduites de la matrice voltammétrique, mais elles ne sont pas encore

assez discriminant pour atteindre un taux de réussite satisfaisant. C'est pour cette raison qu'un capteur potentiométrique est mis en jeu pour fournir des informations relatives à la composition ionique. Ainsi, en utilisant la langue électronique hybride couplée à une méthode adéquate de sélection de variables, des informations complémentaires, sans qu'elles soient redondantes, peuvent être obtenues.

II.5.2. Discrimination des bières par l'ACP

La matrice des données qui en résulte (25 échantillons \times 15 caractéristiques) a été normalisée avant d'appliquer l'ACP. La figure V.6 illustre les résultats obtenus par l'ACP pour les trois variétés de bières. Comme on peut le constater, les échantillons des trois classes sont bien séparés par les trois premières composantes (CP1, CP2 et CP3), qui contiennent 82,44% de la variance totale. A la lumière de ce résultat, on peut déduire que le jeu des données fusionnées contient maintenant assez d'informations et montre une sensibilité croisée très élevée pour l'ensemble des échantillons de bières.

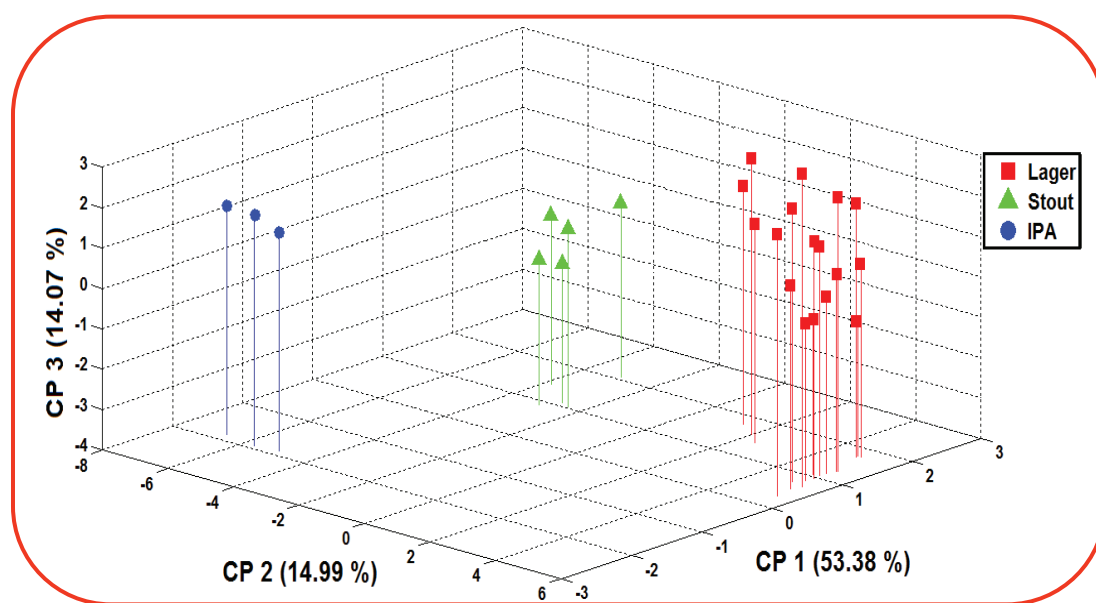


Figure V.6: Projection en 3D des 25 individus de bières par la langue électronique hybride.

II.5.3. Classification et identification des bières par l'ADL

La projection des échantillons des bières sur les deux premiers axes factoriels permet de d'évaluer la séparation des variétés étudiées. La figure V.7 représente le résultat de discrimination des échantillons des bières en utilisant l'ADL par langue électronique hybride. Nous remarquons une nette discrimination entre les différentes classes représentant les trois variétés de bières. Dans cette figure, 100% de la variance totale des données est représentée. La première fonction

discriminante (DF1) discrimine principalement entre Stout de Lager et IPA et la seconde (DF2) sépare Lager de IPA et de Stout.

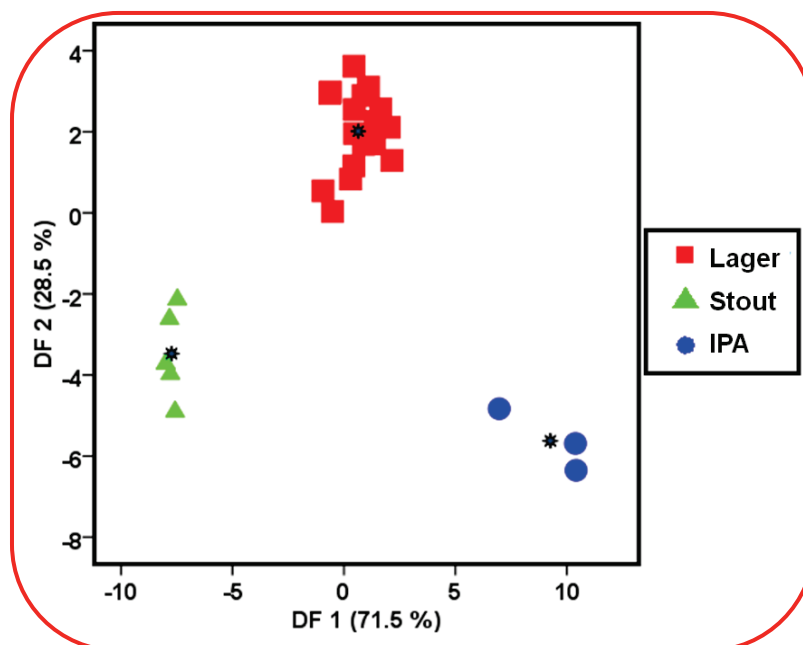


Figure V.7: Classification des trois variétés de bières par l'ADL en utilisant les données de langue électronique hybride. Le barycentre de chaque classe est marqué par un astérisque.

Pour évaluer la performance du classifieur ADL, nous avons utilisé la technique de la validation croisée par élimination. Ainsi, nous avons pu obtenir 96% de taux de réussite pour l'identification des trois variétés de bières. Le tableau V.4 représente la matrice de confusion du système de reconnaissance de bières par la langue électronique hybride. Les nombres de la diagonale correspondent aux données correctement classifiées. Une seule mesure se retrouve mal classée. Il s'agit d'un échantillon appartenant a priori à Stout qui a été classé dans IPA [16].

Tableau V.4: Matrice de confusion pour l'identification des trois variétés de bières par la langue électronique hybride.

Classes		Classes des données a posteriori		
		Lager	Stout	IPA
Affectation a priori	Lager	17	0	0
	Stout	0	4	1
	IPA	0	0	3

II.6. Récapitulation

Dans cette section, nous avons présenté les résultats obtenus de la caractérisation de trois variétés de bières (Lager, Stout et IPA) par la langue électronique potentiométrique, voltammétrique

et hybride. Cette dernière a été conçue par la combinaison des deux familles de capteurs. Nous avons montré que l'utilisation d'une seule famille de capteurs n'a pas conduit à une bonne discrimination des échantillons de bières, alors que la combinaison des deux langues électroniques moyennant la fusion des données a fait augmenter le taux de réussite réalisé par l'ADL qui avoisine 84%. Néanmoins, les deux variétés, Stout et IPA, restent chevauchées à cause de la redondance des données. Pour remédier à cela, nous avons appliqué la méthode de sélection de variables "pas à pas" à la matrice résultante de la fusion des données pour ne garder que les variables les plus représentatives et complémentaires. Par ailleurs, 15 variables ont été sélectionnées pour effectuer l'ACP et l'ADL. Les résultats obtenus témoignent une parfaite discrimination par l'ACP et un taux de réussite de 96% a été atteint par l'ADL pour l'identification de trois classes de bières.

III. Caractérisation et discrimination des jus tunisiens par combinaison du nez et de la langue électroniques

Dans cette partie, nous allons exposer une étude basée sur l'utilisation du nez électronique et de la langue électronique potentiométrique pour la discrimination des jus de fruits tunisiens.

III.1. Objectif de l'étude

Les jus de fruits sont parmi les aliments qui font intervenir plusieurs modalités sensorielles simultanément, et il est parfois difficile d'analyser le produit en ciblant particulièrement une seule propriété organoleptique. La saveur et l'odeur exercent une influence des plus importantes sur le choix des boissons. Les systèmes de nez et langue électroniques sont honorablement utilisés dans ce but à cause de leur fiabilité, leur rapidité et leur facilité de manipulation. Néanmoins, ces systèmes présentent parfois des limitations en matière d'une parfaite identification des produits testés. La fusion des données est un outil puissant permettant de mutualiser les compétences allouées par chaque système pour faire émerger des informations fiables garantissant une caractérisation complète de la flaveur de l'aliment (interaction entre le goût et l'odorat). Ainsi, l'objectif de la présente étude consiste à caractériser onze variétés de jus de fruits tunisiens par les dispositifs de nez et langue électroniques séparément et ensuite par la combinaison des deux systèmes.

III.2. Origine des échantillons

Un lot de 46 échantillons de jus de fruits, représentant 4 marques tunisiennes ont été achetés d'un supermarché de la ville de Monastir (Tunisie). Compte tenu des spécifications sur leurs étiquettes, les jus de fruits peuvent être identifiés en fonction du type de fruits (mangue, poire, orange, pomme, etc.) ou groupés par la marque. Le tableau V.5 résume les informations affichées sur les étiquettes des échantillons de jus testés. Chaque marque propose plusieurs jus produits à

partir d'un seul fruit ou bien de la combinaison de plusieurs. Par exemple, le jus de poire peut être trouvé dans trois marques différentes, alors que le jus Multivitaminés contient 30% d'orange, poire, pêche, raisin, et d'abricot. Chaque jus de fruit a été stocké à une température constante de 4°C. Avant de commencer la mesure, un volume de 10 ml de jus a été placé dans un flacon en verre de 50 ml, et maintenu pendant 60 min à la température ambiante ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) pour obtenir un équilibre de l'espace de tête. Pour les mesures potentiométriques, les échantillons de jus n'ont subi aucun traitement.

Tableau V.5: Variétés et marques des jus de fruits tunisiens.

Jus de fruit	Marque commerciale	Abréviation	% du fruit dans le jus	Nombre d'échantillons
Mangue	Diva	Diva_Mangue	25	5
Poire	Diva	Diva_Poire	50	5
Poire	Oh !	Oh_Poire	50	5
Pomme	Tonus Minute Maid	MinMaid_Pomme	45	4
Orange	Tonus Minute Maid	MinMaid_Orange	34	4
Ananas	Tonus Minute Maid	MinMaid_Ananas	40	4
Orange	Délice de fruits	Délice_FruzzzyOrange	15	3
Multivitaminés	Délice de fruits	Délice_Multivitminés	30	4
Poire	Délice de fruits	Délice_Poire	25	4
Nectar Orange	Délice de fruits	Délice_NectOrange	50	4
Mangue	Délice de fruits	Délice_Mangue	20	4

III.3. Caractérisation par le nez électronique

Le dispositif du nez électronique que nous avons utilisé comporte une matrice de cinq capteurs du commerce de type TGS dont leurs codes d'identification et leurs gaz cibles sont: TGS 815 (CH_4), TGS 822 (Alcools, Xylène et Toluène), TGS 824 (NH_3), TGS 825 (H_2S) et TGS 842 (méthane).

III.3.1. Représentations radiales de la conductance stabilisée

L'analyse des réponses temporelles des capteurs TGS a montré un comportement dynamique similaire aux premières minutes de mesures mais les valeurs de la conductance stabilisée sont relativement différentes. Afin d'étudier ce comportement, nous allons utiliser les représentations radiales. Ces représentations vont permettre d'évaluer la différence existant entre les jus de fruits testés.

La figure V.8 montre l’empreinte générée par les cinq capteurs TGS en présence des onze variétés de jus. On peut visualiser ainsi les différences et les ressemblances entre les jus de fruits. Le capteur TGS 825 exhibe une grande sensibilité pour les jus de Diva_Mangue, Diva_Poire, Oh_Poire, MinMaid_Ananas et Délice_Mangue par rapport aux autres jus. Cependant, les jus de Délice_FruzzzyOrange, Délice_Multivitaminés, Délice_Poire et Délice NectarOrange ont été mieux détectés par le capteur TGS 842 et disposent par ailleurs de signatures très semblables. Le capteur TGS 815 s’avère très sensible aux jus MinMaid_Orange et MinMaid_Pomme [17].

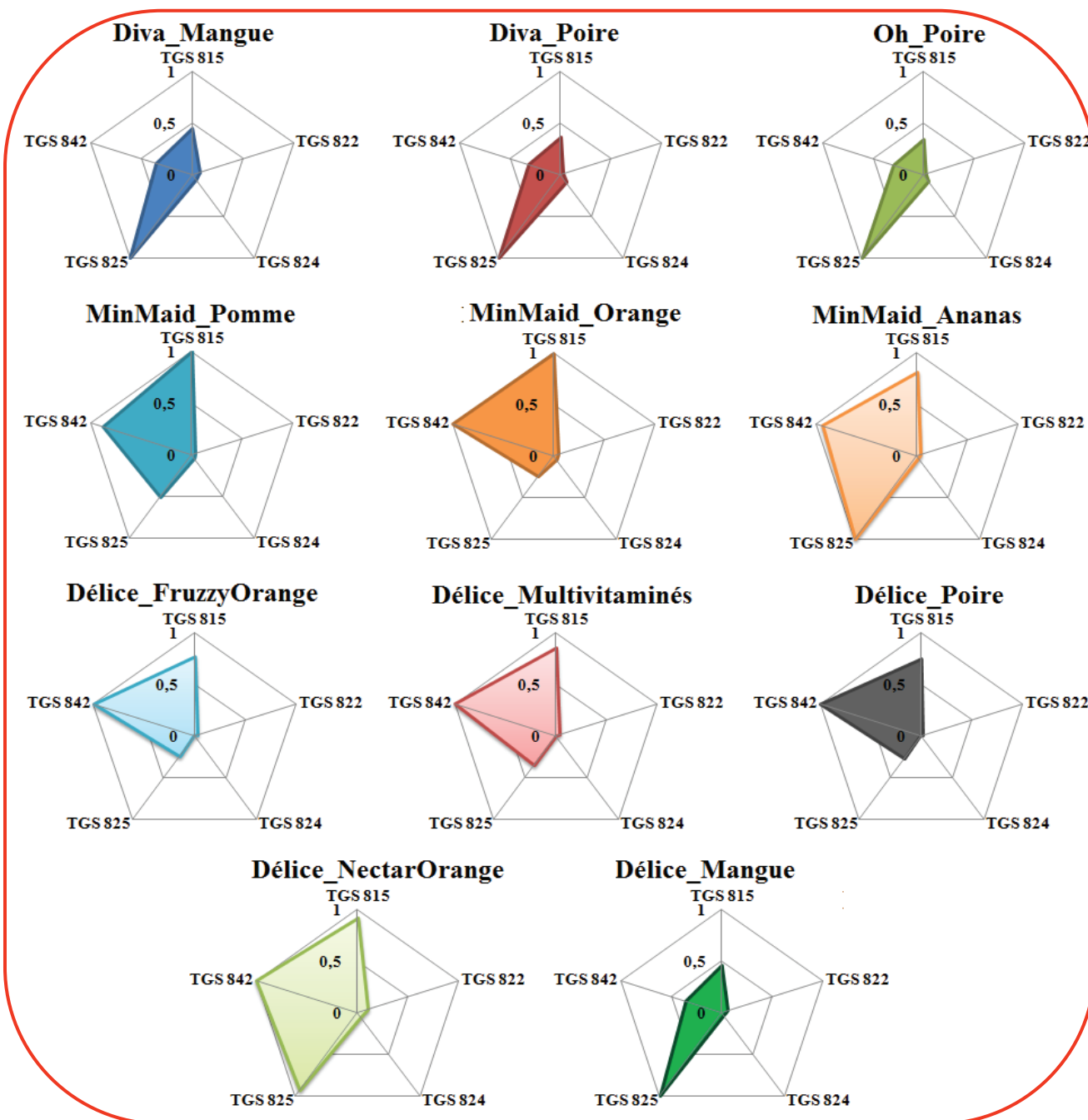


Figure V.8: Signatures des capteurs en présence des onze variétés des jus de fruits.

III.3.2. Discrimination des jus par l'ACP

Pour appliquer l'ACP aux données issues de la matrice des capteurs, nous avons extrait deux variables explicatives de chaque capteur:

- ✚ G_s : la conductance stabilisée de la réponse du capteur calculée durant la dernière minute de mesure;
- ✚ $(\frac{dG}{dt})$: la pente de la conductance prise durant la phase dynamique de la courbe dans l'intervalle [2-7 min].

L'objectif de la caractérisation des jus par le nez électronique exige que le nombre parfait de groupes qui pourrait être différencié est de l'ordre de onze correspondant à onze jus de fruits. La représentation graphique issue de cette caractérisation permet de voir la répartition des données dans un espace en 3D (Figure V.9). Avec les trois premières composantes principales (CP), 98,44% de l'information contenue dans la base de données normalisée est retenue [9]. Ainsi, la représentation des individus des jus nous permet d'apprécier les ressemblances et les différences entre les mesures effectuées. Malgré ce score élevé, il semble que l'ACP ne permet pas une discrimination claire de tous les 11-clusters des jus. On peut facilement observer la différence entre les jus de mangue (Diva_Mango et Délice_Mango), et les jus de poire (Diva_Poire et Oh_Poire). Cependant, nous ne pouvons pas conclure sur le fait que le nez électronique classe les jus en fonction de leur origine de fruit tant qu'un groupe de jus contient à la fois des jus de pomme, d'orange, d'ananas, etc.: MinMaid_Pomme, MinMaid_Orange, MinMaid_Ananas, Délice_FruzzzyOrange, Délice_Poire, Délice_Multivitaminés et Délice_NectarOrange. Par conséquent, nous pouvons estimer que le système de nez électronique discrimine les jus de fruits en fonction de la tendance des odeurs dégagées au lieu de discriminer toutes les variétés de jus testés [18].

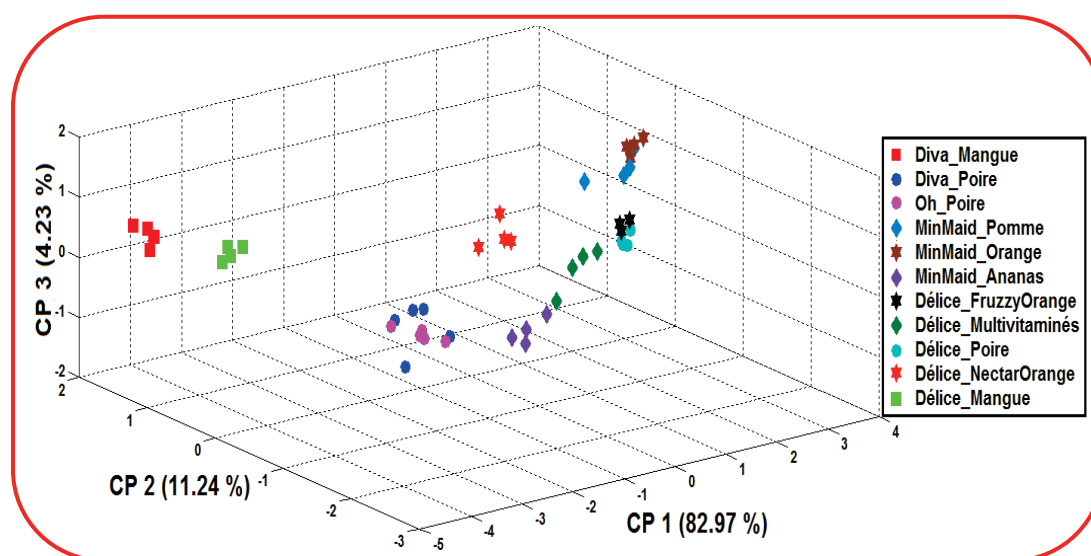


Figure V.9: Résultat de l'ACP pour la classification des onze variétés des jus de fruits par le dispositif de nez électronique.

III.4. Caractérisation par la langue électronique potentiométrique

Cette phase de caractérisation s'est déroulée à la Faculté des Sciences de Monastir (Tunisie) dans le cadre d'un projet de coopération PCSI AUF monté entre l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon, le Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés, de l'Université de Monastir et le notre.

III.4.1. Réponses des ISEs

Le dispositif de langue électronique potentiométrique utilisé comporte six ISEs (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , F^- and NO_3^-) et une électrode de référence Ag/AgCl [19]. La figure V.10 représente la réponse temporelle des électrodes de travail en fonction du temps en présence d'un échantillon de jus de Diva_Poire. La durée d'expérimentation de chaque capteur est estimée à 200 s, ce qui était suffisant pour atteindre le potentiel optimal. Nous remarquons que le potentiel des électrodes de travail est presque constant tout au long de leur immersion dans le jus. Ce constat a été observé pour l'ensemble des échantillons des autres variétés de jus avec une différence relativement importante au niveau de la valeur finale du potentiel.

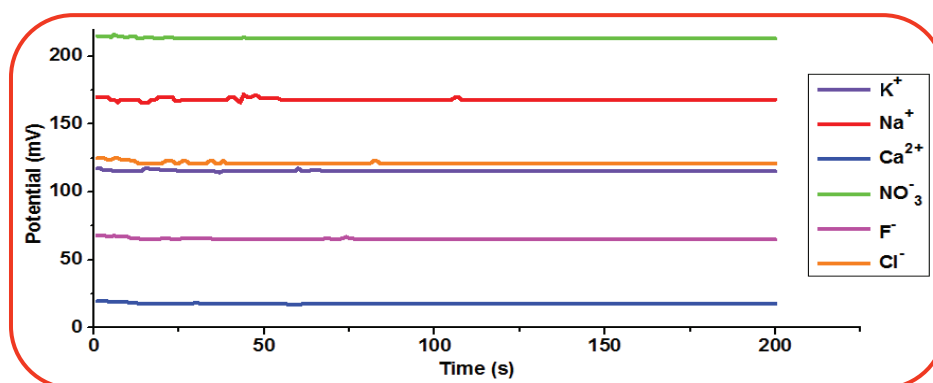


Figure V.10: Réponses des capteurs potentiométriques en présence du jus Diva_Poire.

III.4.2. Discrimination des jus par l'ACP

La base de données d'apprentissage est constituée de six variables (potentiel final de chaque capteur potentiométrique) et de 46 observations. La figure V.11 représente le résultat de l'ACP sur l'espace tridimensionnel constitué par les trois premières composantes principales. La variance expliquée et accumulée par ces trois composantes représente plus que 92% de l'information. Comme on peut le voir sur la figure V.11, une séparation claire des jus a été obtenue en comparaison avec les résultats du nez électronique. Néanmoins, certains jus se chevauchent toujours, par exemple, Diva_Mangue, Délice_Mangue, Diva_Poire et Délice_Multivitaminés. En outre, les échantillons de jus de Oh_Poire ont été regroupés proches de ceux de Délice_FuzzyOrange; par conséquent on peut les considérer que comme une seule classe. Ceci est peut être dû au fait que ces jus ont été produits à

partir du même concentré en utilisant la même technologie [20]. Nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse explicitement, toutefois, un résultat comparable a été démontré par Rudnitskaya et al. [21]. En conclusion, le dispositif de la langue électronique potentiométrique est limité face à la discrimination totale des onze jus de fruits tunisiens.

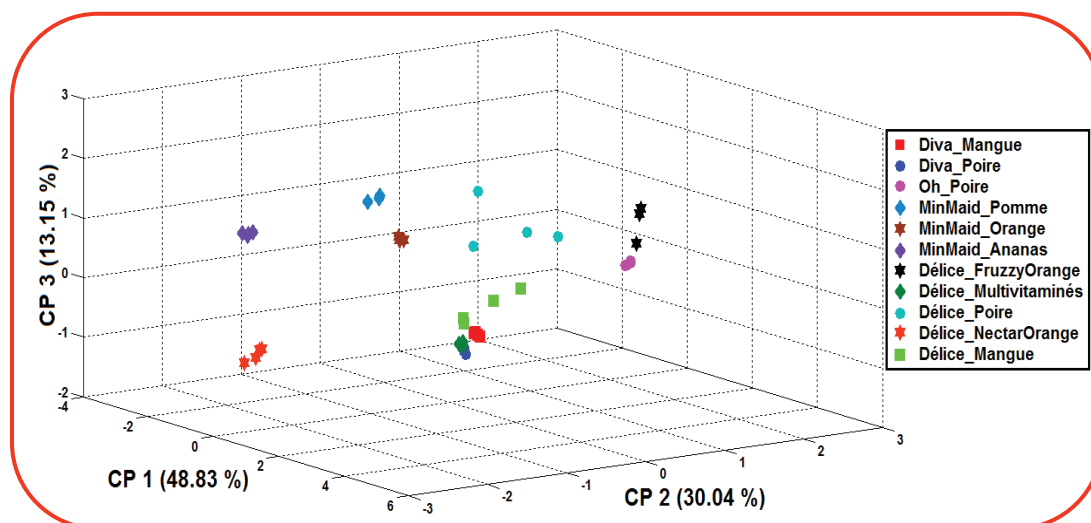


Figure V.11: Résultat de l'ACP pour la classification des onze variétés des jus de fruits par le dispositif de la langue électronique potentiométrique.

III.5. Caractérisation par combinaison de nez et de langue électroniques

La combinaison du nez et de la langue électronique a pour objectif de surmonter la limitation des deux dispositifs pris séparément et ainsi d'augmenter la sensibilité croisée du système hybride en vue de bien caractériser les jus de fruits tunisiens

III.5.1. Fusion des données par le niveau d'abstraction bas

Pour former le système hybride, nous avons fusionné les données issues de chaque dispositif par le biais du niveau d'abstraction bas. En effet, nous avons constitué une base de données composée de 46 individus et 16 variables. Les 16 variables ne sont que la somme des 10 variables du nez électronique (5 capteurs TGS \times 2 variables/capteur) et 6 caractéristiques de la langue électronique potentiométrique (6 ISEs \times 1 variable/ISE). Étant donné que les variables ne sont pas homogènes, la base de données qui en résulte a été normalisée par centrage et réduction pour accorder la même importance aux données lorsqu'elles sont soumises à une analyse multivariable en l'occurrence de l'ACP, la CAH et les réseaux de neurones de type Fuzzy ARTMAP.

III.5.2. Discrimination des jus par l'ACP

L'ACP a été appliquée sur la base de données fusionnées ainsi constituée pour évaluer la discrimination des onze variétés des jus par le système hybride. La figure V.12 représente la projection des observations sur les trois premières composantes principales CP1, CP2 et CP3. Il est

clair que l'ensemble de ces trois CP est indispensable pour garantir une bonne discrimination des jus. En effet, la somme des variances expliquée par les deux premières CP est 74,17% alors que celle de la troisième CP est de 12,20%. Cela signifie que les différences existant entre les échantillons sur le plan (CP1 vs. CP2) sont plus importantes que celles existant le long du troisième axe. Pourtant, la contribution de ce dernier revêt d'une grande importance pour la discrimination de plusieurs jus, en particulier, Diva_Mangue, Diva_Poire, et Oh_Poire. Nous remarquons également que les deux jus (MinMaid_Pomme et MinMaid_Orange) qui appartiennent à la marque Tonus Minute Maïd forment une seule classe [18]. Nous avons lié ce chevauchement non plus à la limitation du dispositif hybride mais plutôt à la limitation des méthodes linéaires pour résoudre la non-linéarité qui fait quasiment objet dans la majorité des systèmes sensoriels électroniques.

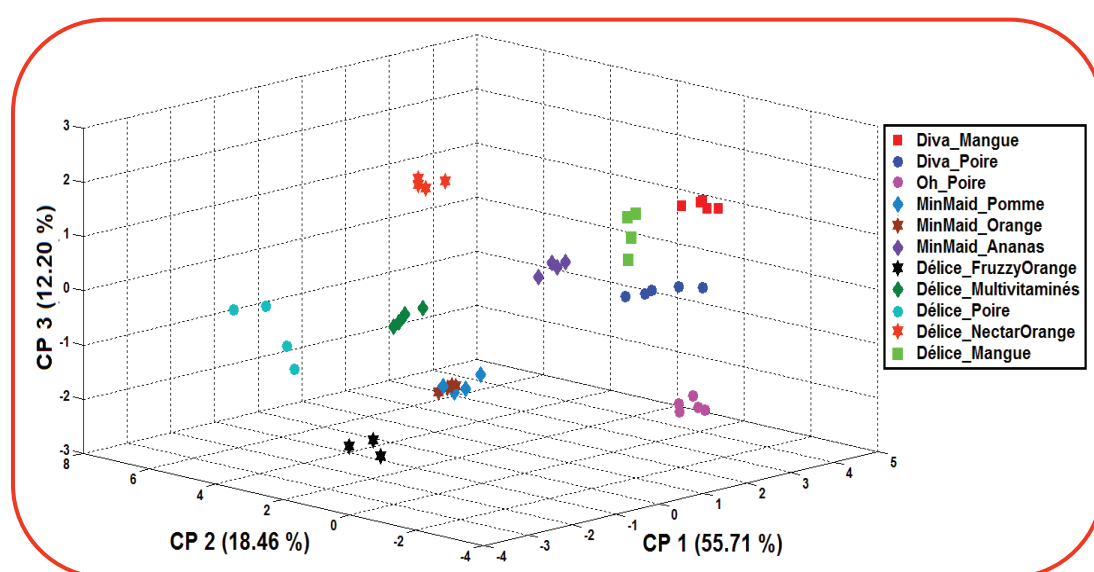


Figure V.12: Résultat de l'ACP pour la classification des onze variétés des jus de fruits par la fusion des données issues du nez et de la langue électronique potentiométrique.

III.5.3. Classification des jus par la CAH

La CAH a été également appliquée à la base de la fusion des données. L'objectif est de comparer ses résultats avec ceux de l'ACP en étudiant la relation entre les attributs des jus de fruits. En d'autres termes, la CAH aidera à localiser un certain degré d'homogénéité des jus qui ont des caractéristiques similaires, tandis que les échantillons des différents groupes doivent être aussi diversifiés que possible. Dans cette étude, le critère d'agrégation est basé sur la distance euclidienne et l'indice d'agrégation choisi est «Moyenne non pondérée des groupes associés (Average Linkage)». La figure V.13 montre les résultats de la CAH des données fusionnées présentées sous forme d'un dendrogramme, où l'axe horizontal représente la distance euclidienne entre les groupes et l'axe vertical indique l'indice de similarité des jus. Les échantillons de 9 types de jus de fruits ont été parfaitement regroupés dans le dendrogramme, où chaque groupe fait partie d'une seule branche située à gauche de la ligne verticale en pointillé ($d = 1,4$). Le cinquième et le sixième groupe

(échantillons 20-27) partagent la même branche, qui se trouve cette fois-ci, à droite de la ligne verticale en pointillé. Ils peuvent être séparés en deux sous-groupes à un seuil de 1,3. Le premier sous-groupe composé de 4 échantillons de jus de MinMaid_Orange et le second sous-groupe composé de 4 échantillons de jus de MinMaid_Pomme. Toutefois, ces deux groupes restent chevauchés pour une distance de 1,4. Ainsi, ces résultats vont de pair avec ceux de l'ACP [20].

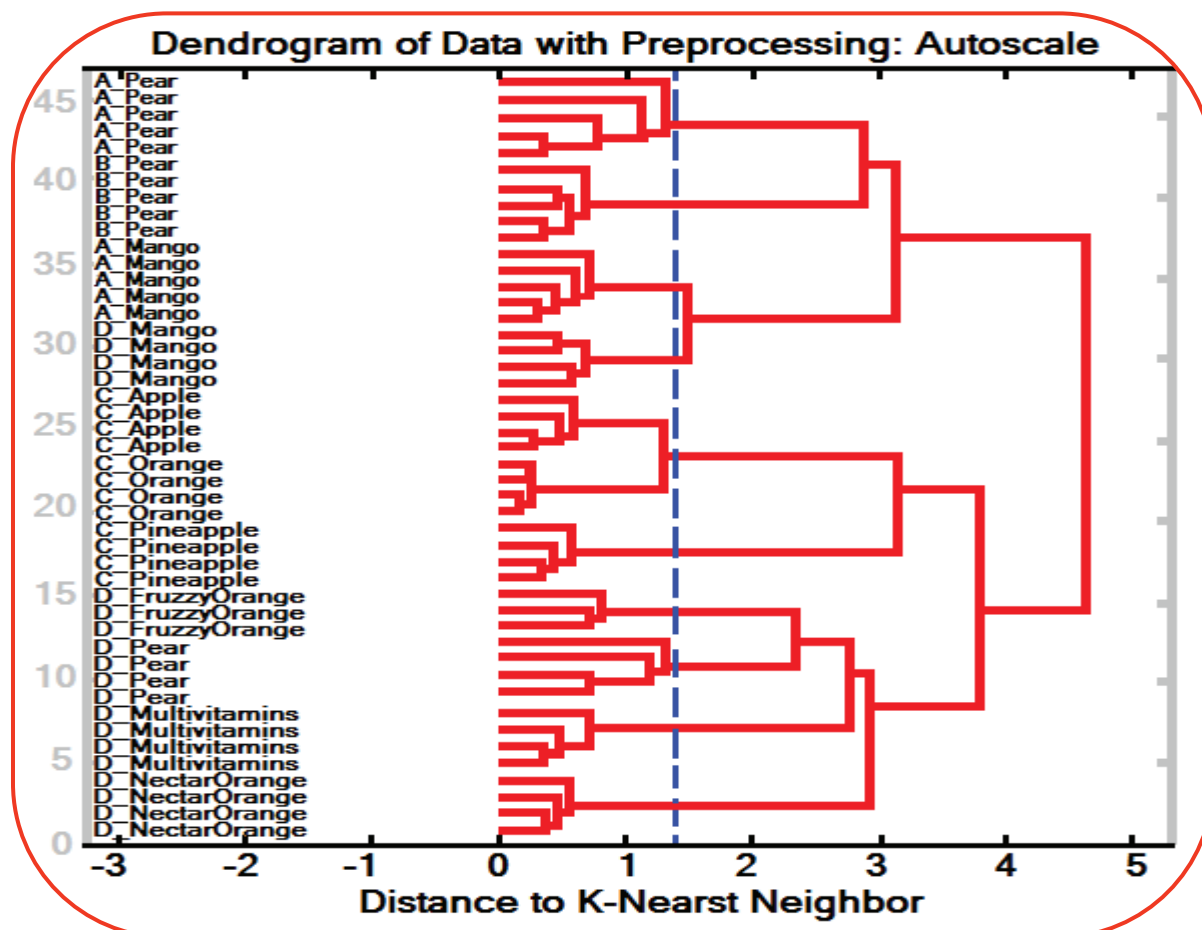


Figure V.13: Résultat de la CAH pour la classification des onze variétés des jus de fruits par la fusion des données issues du nez et de la langue électronique potentiométrique.

III.5.4. Identification des jus par le Fuzzy ARTMAP

La base de la fusion des données a été traitée en utilisant le réseau Fuzzy ARTMAP pour classifier les onze variétés de jus. Il est constitué de 16 entrées correspondant aux variables représentatives et de 11 sorties correspondant aux différentes classes. Les réseaux de neurones Fuzzy ARTMAP présentent généralement beaucoup d'avantages à l'entraînement par rapport aux réseaux Perceptron MultiCouches (PMC). Le nombre de neurones dans la couche cachée est généralement très petit, ce qui donne un caractère de rapidité au réseau pour la classification et l'identification.

Pour l'évaluation de la performance du réseau, nous avons utilisé la technique de validation croisée par élimination. Le tableau V.6 représente la matrice de confusion du système hybride. Les

nombres de la diagonale correspondent aux données correctement classifiées. Ainsi, nous avons obtenu 100% de réussite pour l'identification des onze jus de fruits [18]. Aucune mesure ne se retrouve mal classée. Nous avons apprécié la robustesse du réseau Fuzzy ARTMAP du fait qu'il a réussi à résoudre le chevauchement des jus MinMaid_Orange et MinMaid_Pomme.

Tableau V.6: Matrice de confusion pour l'identification des jus de fruits par le Fuzzy ARTMAP. a: Diva_Mangue, b: Diva_Poire, c: Oh_Poire, d: MinMaid_Pomme, e: MinMaid_Orange, f: MinMaid_Ananas, g: Délice_FruzzzyOrange, h: Délice_Multivitaminés, j: Délice_Poire, k: Délice_NectarOrange, l: Délice_Mangue.

Classes		Classes des données a posteriori										
		a	b	c	d	e	f	g	h	j	k	l
Affectation a priori	a	5										
	b		5									
	c			5								
	d				4							
	e					4						
	f						4					
	g							3				
	h								4			
	j									4		
	k										4	
	l											4

Ainsi, la capacité de discrimination démontrée par la combinaison des deux systèmes en jonction avec les méthodes multivariées est nettement supérieure à celle obtenue par un seul dispositif. Ceci est dû au comportement complémentaire et coopératif des deux systèmes à travers la fusion de données: le nez est beaucoup plus sensible aux tendances des arômes des jus de fruits, tandis que la langue permet une séparation claire des goûts de jus de fruits avec quelques exceptions qui apparaissent pour des jus faits à partir du même fruit. Cette complémentarité conduit à un degré important de sensibilité croisée qui est un caractère essentiel pour les systèmes multicapteurs.

III.6. Récapitulatif

Dans cette partie, nous avons utilisé deux systèmes sensoriels artificiels ainsi que leur combinaison pour caractériser onze variétés de jus de fruits tunisiens issus de quatre marques différentes. Bien que chaque système puisse discriminer quelques variétés, nous n'avons pas pu obtenir une classification parfaite des onze jus de fruits. Par contre, nous avons démontré que la

fusion de données, à l'aide du niveau d'abstraction bas est une bonne alternative pour surmonter les limitations de chaque dispositif. Moyennant l'ACP, nous avons pu discriminer 9 variétés de jus. Seulement deux jus de la même marque ont été regroupés. Ce résultat est en accord avec la CAH. Pour améliorer davantage ces résultats, nous avons utilisé les réseaux Fuzzy ARTMAP couplés à la méthode de validation croisée "leave one out". Les jus de fruits, précédemment regroupés, ont été maintenant identifiés. Ainsi, un taux de succès de 100% a été obtenu par ce modèle de classification. La fusion de données issues du nez et la langue électronique potentiométrique permet alors d'augmenter la sensibilité croisée en vue d'une parfaite caractérisation des jus de fruits tunisiens.

IV. Caractérisation et discrimination des huiles d'olives marocaines par combinaison du nez et de la langue électroniques

Dans cette partie, nous allons exposer une deuxième étude concernant l'identification de l'origine géographique de cinq huiles d'olives marocaines, en utilisant cette fois-ci, le nez électronique et la langue électronique voltammétrique.

IV.1. Objectif de l'étude

Le Maroc s'est situé en 2010 au rang de sixième fournisseur mondial d'huile d'olive. En termes de positionnement sur le marché international, les exportations d'huile d'olive marocaines restent concentrées sur deux principaux marchés à savoir l'Union Européenne et les Etats-Unis avec respectivement des parts moyennes dans ces exportations de près de 50% et de 37% sur la période 1998-2011 [22]. Ces deux grands marchés exigent un étiquetage approprié sur lequel doit figurer entre autres l'origine exacte de l'huile d'olive. En effet, les appellations d'origine protégées identifient l'authenticité et la typicité de l'origine géographique de l'huile d'olive afin de permettre aux consommateurs de prendre leur décision d'achat en meilleure connaissance de cause.

Le nez et la langue électroniques sont largement employés dans ce sens grâce aux nombreux avantages qu'ils confèrent en termes de rapidité, de portabilité et de simplicité d'utilisation. Néanmoins, ces systèmes ne se montrent pas toujours fiables pour tout usage dans les huiles d'olives à cause de leur diversité et leur complexité. Dans ce contexte, les chercheurs ont exploité la fusion des données des deux systèmes pour bien les caractériser en fonction de l'origine géographique et des conditions de stockage [23,24]. Ces travaux présentent des résultats acceptables en terme de discrimination mais ils peuvent être améliorés. Ainsi, l'objectif de ce travail est de développer une stratégie permettant de bien caractériser les huiles d'olives vierges (Virgin Olive Oils, VOOs) en exploitant les outils de la fusion des données et de la sélection des variables couplés aux méthodes multivariées.

IV.2. Provenance et préparation des échantillons

Au Maroc, plus de 90% d'huiles d'olive sont produits à partir de la variété Picholine. Dans cette étude, les olives ont été récoltées de Novembre à Décembre 2010. La qualité des huiles est fortement influencée, entre autres, par les conditions opératoires du procédé d'extraction [25], les variétés d'arbres, des sols, des conditions météorologiques et les conditions de stockage [26]. Par conséquent, après avoir extrait les olives dans les mêmes conditions, nous avons stocké les huiles à l'obscurité et à une température modérée pour ralentir les effets d'oxydation. 25 échantillons des VOOs (5 échantillons par région), représentant cinq régions marocaines ont été analysés en Janvier 2011: Ouarzazate (VOO-1), Ouazzane (VOO-2), Taounate (VOO-3), Mrir't (VOO-4) et Sidi Ali (VOO-5). En fait, trois des cinq régions Ouazzane, Taounate et Sidi Ali, partagent un espace géographique limité (une distance d'environ 130 kilomètres sépare chaque région des deux autres). Le but de choisir des huiles issues des régions aussi voisines est de tester l'efficacité des systèmes électroniques sensoriels à discriminer entre les différents échantillons.

Chaque échantillon d'huile (10 mL) a été introduit dans un flacon en verre et conservé à l'obscurité juste avant son utilisation. Les échantillons ont été chauffés à $30 \pm 0,5$ ° C pour un temps de génération de l'espace de tête de 10 min, et ensuite pompés à l'azote en tant que gaz vecteur pour éliminer l'oxygène dissous dans des huiles et par conséquent éviter l'oxydation de l'huile d'olive [27]. Les mesures électrochimiques sur les huiles d'olives ont été effectuées par le biais d'un électrolyte support contenant 10 mL de dichlorométhane et 20 mg de tétra-butyl-ammonium-tétra-fluoro-borate. La voltammétrie cyclique a été appliquée dans une plage de potentiel allant de - 700 à 1700 mV avec une vitesse de balayage de 100 mVs^{-1} .

IV.3. Caractérisation par le nez électronique

IV.3.1. Réponses temporelles de la matrice de capteurs

La figure V.14 montre la réponse temporelle du capteur TGS 825 lorsqu'il est exposé aux cinq VOOs pendant une durée de 10 minutes. Après une période initiale d'une faible conductivité, le signal du capteur TGS 825 augmente fortement pour VOO-1 et progressivement pour les autres huiles, puis se stabilise après 10 min de la mesure. Nous avons remarqué que la conductance du capteur TGS 825 montre un comportement différent pour les huiles issues de Ouarzazate (VOO-1), Ouazzane (VOO-2) et Taounate (VOO-3) alors que les huiles de Mrir't (VOO-4) et Sidi Ali (VOO-5) ont un comportement pratiquement similaire au cours de l'évolution de la réponse temporelle [28]. La conductance électrique de tous les capteurs TGS augmente lorsqu'ils sont exposés à l'espace de tête d'échantillons des huiles, par conséquent, les gaz dégagés ont un comportement de gaz réducteurs (voir annexe 3). La reproductibilité des 5 capteurs TGS été évaluée en calculant l'écart

type relatif (RSD) des cinq échantillons. Comme la montre la figure V.14, la reproductibilité obtenue pour le capteur TGS 825 est comprise entre 3% et 8% pour les cinq huiles d'olives.

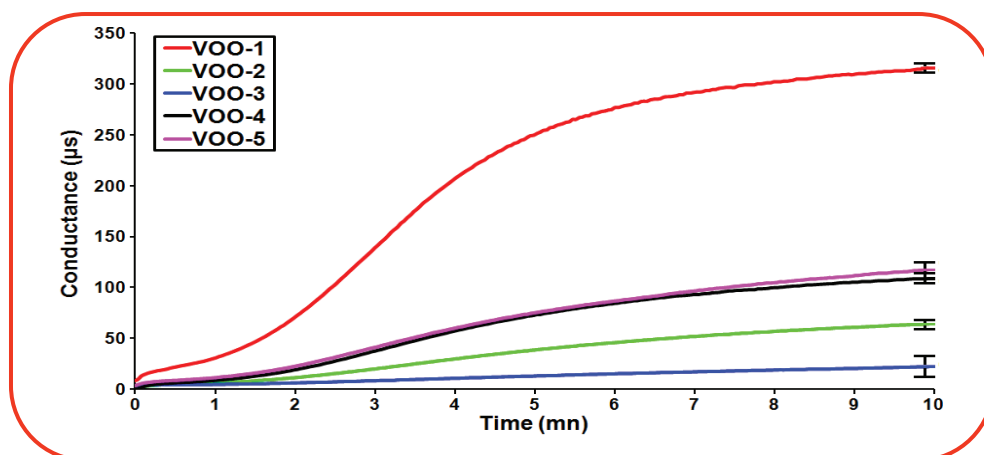


Figure V.14: Réponse temporelle de la conductance du capteur TGS 825 en présence des cinq huiles d'olives. VOO-1 (Ouarzazate), VOO-2 (Ouazzane), VOO-3 (Taounate), VOO-4 (Mrir't), and VOO-5 (Sidi Ali).

IV.3.2. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP

Afin d'appliquer l'ACP, quatre variables explicatives ont été extraites pour chaque capteur TGS: la conductance initiale, la conductance stabilisée, la pente entre la 2^{ème} et la 7^{ème} minute de mesure et l'aire sous la surface comprise entre la 2^{ème} et la 8^{ème} minute estimée par la méthode du trapèze. Ainsi, chaque mesure a été décrite par 20 variables (4 variables \times 5 capteurs). Ces variables ont été consignées dans un tableau de données et normalisées avant d'appliquer de l'ACP. La figure V.15 représente les résultats de l'ACP dans un espace tridimensionnel.

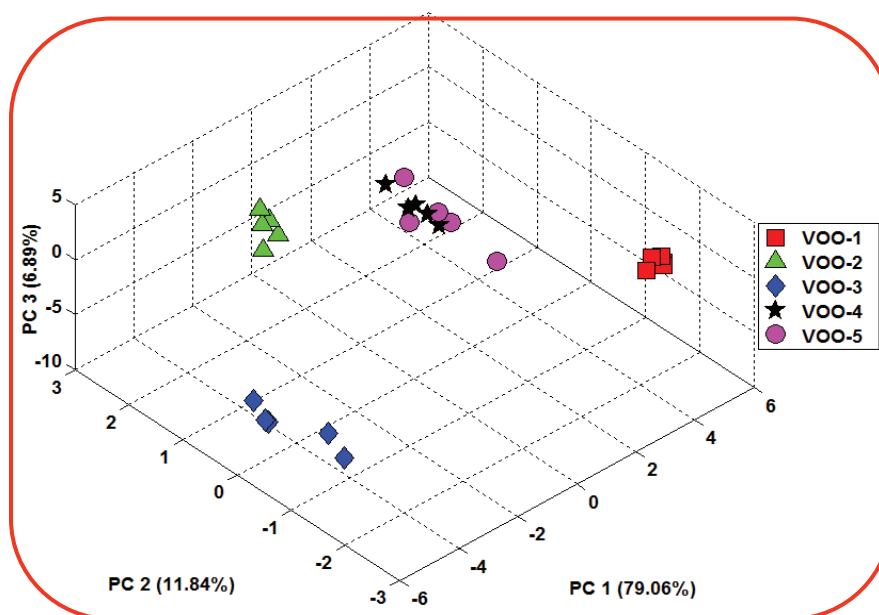


Figure V.15: Résultats de classification des cinq huiles d'olives par l'ACP sur la base des données du nez électronique. VOO-1 (Ouarzazate), VOO-2 (Ouazzane), VOO-3 (Taounate), VOO-4 (Mrir't), and VOO-5 (Sidi Ali).

Les trois premières CP représentent collectivement 97,79% des informations contenues dans la base des données et sont celles qui permettent de visualiser le mieux l'organisation des échantillons des huiles d'olives. Nous pouvons facilement élucider la différence existant entre les huiles de Ouarzazate (VOO-1), Ouazzane (VOO-2) et Taounate (VOO-3) et la similarité caractérisant les huiles Mrir't (VOO-4) et Sidi Ali (VOO-5). Il faut souligner que même si VOO-2, VOO-3, et VOO-5 ont été extraites dans des zones très proches (Ouazzane, Taounate et Sidi Ali), une nette différence a été démontrée par le nez électronique. Par contre, nous n'avons pas pu résoudre le chevauchement des huiles VOO-4 et VOO-5 même si plusieurs combinaison de variables ont été testées.

IV.4. Caractérisation par la langue électronique voltammétrique

Le dispositif de la langue électronique que nous avons utilisé comporte une matrice de quatre capteurs voltammétriques: l'or, le platine, le carbone vitreux et l'oxyde d'indium dopé à l'étain, couramment appelé ITO (Indium Tin Oxide) plus une électrode auxiliaire (platine) et une électrode de référence (électrode au calomel saturée). La caractérisation des huiles d'olives s'est déroulée à Monastir suite à un projet PCSI AUF monté entre l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon, le Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés, de l'Université de Monastir et le notre.

IV.4.1. Réponses des capteurs voltammétriques

La réponse électrochimique d'un échantillon donné dépend à la fois de la nature chimique intrinsèque de l'électrode et de comportement rédox du produit lui-même [29]. La figure V.16 montre les voltammogrammes obtenus par l'immersion de l'électrode ITO, dans les cinq huiles d'olives (les voltammogrammes des autres électrodes relatives aux autres huiles d'olives sont illustrés dans l'annexe 4). La reproductibilité des quatre électrodes de travail a également été évaluée en calculant le RSD des cinq échantillons. La reproductibilité obtenue pour l'ITO est comprise entre 4% et 11% pour les cinq huiles d'olives.

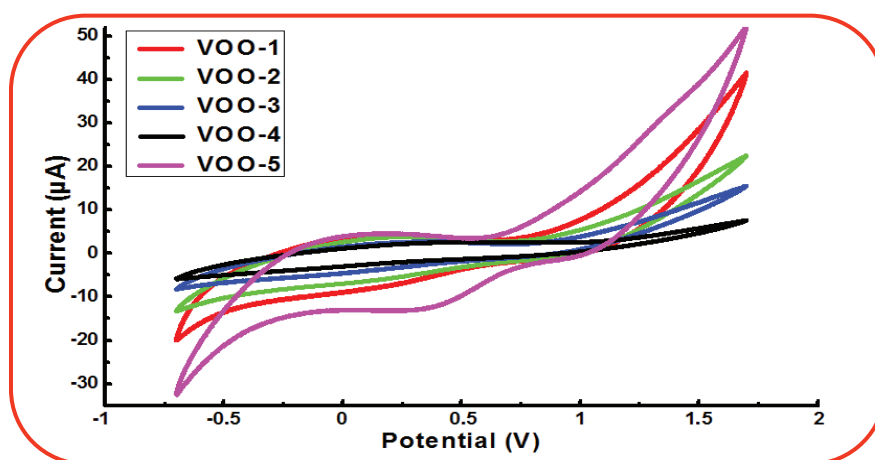


Figure V.16: Voltammogrammes cycliques de l'électrode ITO pour les cinq huiles d'olives. VOO-1 (Ouarzazate), VOO-2 (Ouazzane), VOO-3 (Taounate), VOO-4 (Mrir't), and VOO-5 (Sidi Ali).

Ces voltammogrammes ont une forme similaire pour les huiles d'Ouazzane (VOO-2), Taounate (VOO-3) et Mrir't (VOO-4) avec une légère différence au niveau des intensités de courant associées aux phases d'oxydation et de réduction. Les voltammogrammes de l'ITO pour les huiles d'Ouarzazate (VOO-1) et Sidi Ali (VOO-5) sont largement différents. Ceci est probablement dû à la variation de la concentration des composés rédox d'une région à l'autre [30].

IV.4.2. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP

L'ACP a été appliquée sur une base de données de taille 25 individus et 20 variables. La liste complète des variables extraites de chaque voltammogramme cyclique est la suivante: (1) I_{\min} : la valeur minimale du courant mesuré au potentiel initial, (2) I_{\max} : la valeur maximale du courant mesuré au potentiel final, (3) $\Delta I = I_{\max} - I_{\min}$: la variation du courant calculée par la différence entre les valeurs maximale et minimale du courant, (4) S_{ox} : la pente maximale du voltammogramme en phase d'oxydation et (5) S_{rd} : la pente maximale du voltammogramme en phase de réduction. Ces données ont été centrées et réduites avant l'application de l'ACP. La figure V.17 représente la projection des échantillons des huiles sur les trois premières composantes principales (CP). Ces trois CP représentent collectivement 91,38% des informations contenues dans la base de données.

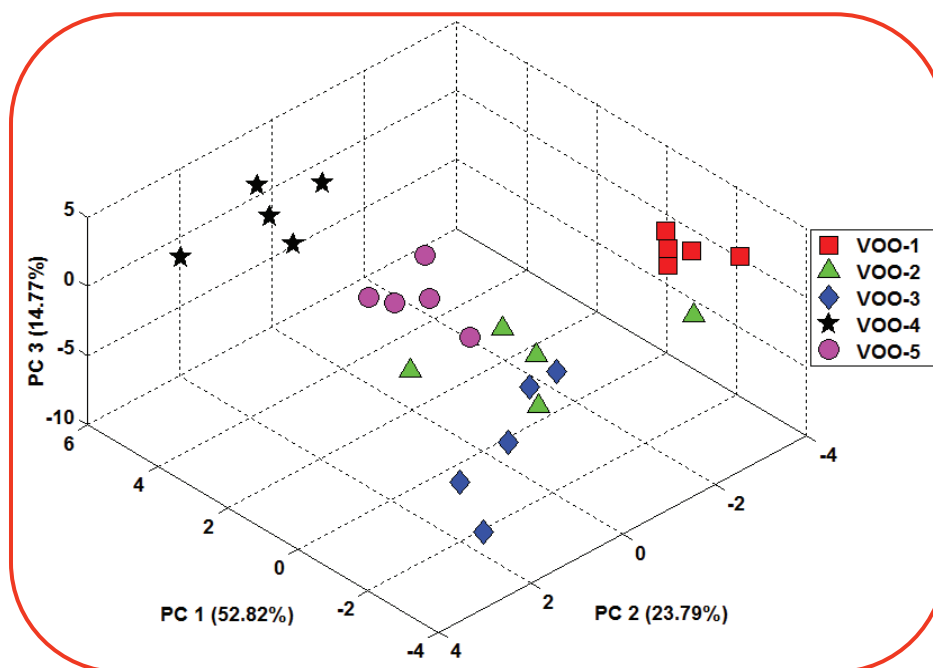


Figure V.17: Résultats de classification des cinq huiles d'olives par l'ACP de la base des données de la langue électronique voltammétrique. VOO-1 (Ouarzazate), VOO-2 (Ouazzane), VOO-3 (Taounate), VOO-4 (Mrir't), and VOO-5 (Sidi Ali).

Dans cette représentation, trois classes sont complètement distinguées (VOO-1, VOO-4 et VOO-5) alors que les échantillons de deux classes (VOO-2 et VOO-3) sont chevauchés et très éparpillés [30]. Par conséquent, la langue électronique voltammétrique n'a pas réussi à discriminer les cinq huiles d'olives marocaines.

IV.5. Caractérisation par combinaison de nez et de langue électroniques

IV.5.1. Fusion des données par le niveau d'abstraction bas

D'après les résultats obtenus précédemment, il s'avère clairement que les deux instruments analytiques donnent un aperçu complémentaire sur la saveur des huiles d'olives vu que chaque dispositif discrimine les classes d'huiles chevauchées dans l'autre. Ceci constitue une motivation pour combiner les deux systèmes. Pour ce faire, les données issues du nez et de la langue électroniques sont fusionnées, dans un premier temps, par l'approche du niveau d'abstraction bas. Comme chaque dispositif fournit un nombre de variables égal à l'autre (20 variables dans chaque), nous sommes certains que le problème de dimensionnalité n'aura aucun effet sur les résultats combinés. Par ailleurs, nous avons normalisé la base de données fusionnées, consignant 25 observations et 40 variables, dans le but d'éliminer l'effet d'échelle.

IV.5.2. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP

Les résultats de l'ACP obtenus par la combinaison du nez et la langue électroniques présentent une discrimination satisfaisante en fonction des origines géographiques des huiles d'olives avec un score global de classification de 85,64% (Figure V.18).

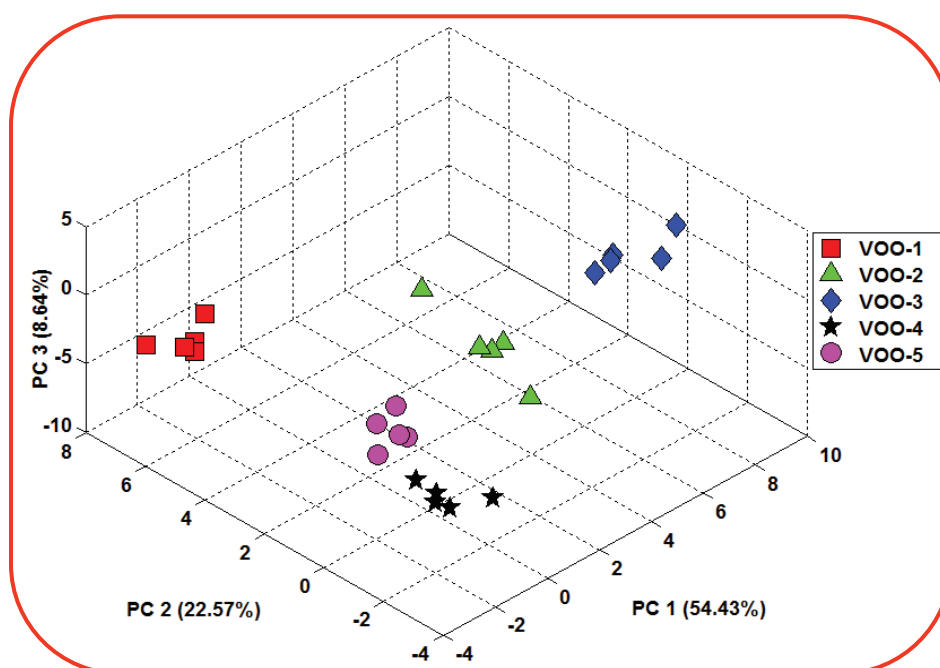


Figure V.18: Résultat de l'ACP pour la classification des cinq huiles d'olives par la fusion des données par le niveau d'abstraction bas. VOO-1 (Ouarzazate), VOO-2 (Ouazzane), VOO-3 (Taounate), VOO-4 (Mrir't), and VOO-5 (Sidi Ali).

En effet, nous pouvons apprécier les différences importantes entre les mesures effectuées. L'ACP appliquée sur la base des données fusionnées a permis alors de discriminer l'ensemble des huiles d'olives. Ceci est principalement dû à une augmentation de la sensibilité croisée générée par

le système hybride [30]. Les résultats de ce que nous avons montré par la fusion des données en utilisant le niveau d'abstraction bas sont satisfaisants. L'objectif de la prochaine étude est de proposer une stratégie afin d'améliorer davantage les résultats obtenus.

IV.5.3. Fusion des données par le niveau d'abstraction intermédiaire

Cibler une grande sensibilité croisée entraînera certainement un nombre de variables supérieur au nombre d'échantillons des huiles d'olives. C'est pourquoi une sélection de variables semble efficace pour s'écarter de cette situation. L'approche que nous avons développée consiste à utiliser une Analyse de Variance (ANOVA) pour détecter les variables non-significatives parmi l'ensemble des données fusionnées (voir paragraphe III.2.2 du troisième chapitre). Le seuil de F-ratio de 90% que nous avons choisi a permis d'éliminer 15 variables de la base de données fusionnée: $G_{S-TGS\ 822}$, $dG/dt_{-TGS\ 815}$, $dG/dt_{-TGS\ 824}$, I_{min-Au} , S_{rd-Pt} , ΔL_{GC} , S_{ox-Pt} , ΔL_{Pt} , I_{min-Pt} , I_{min-GC} , S_{rd-ITO} , S_{ox-ITO} , $I_{max-ITO}$, ΔL_{ITO} et $I_{min-ITO}$. Par conséquent, seules les variables qui contenaient des informations discriminantes ont été retenues pour les analyses multivariées. Nous pourrions dire que cette stratégie est une version améliorée du niveau d'abstraction bas [31]. Toutefois, elle pourra être vue comme une fusion des données par le niveau d'abstraction intermédiaire.

IV.5.4. Discrimination des huiles d'olives par l'ACP et la CAH

La figure V.19 présente la projection des données fusionnées et améliorées (niveau d'abstraction intermédiaire) sur les composantes PC1 (66,28%), PC2 (23,82%) et PC3 (5,63%).

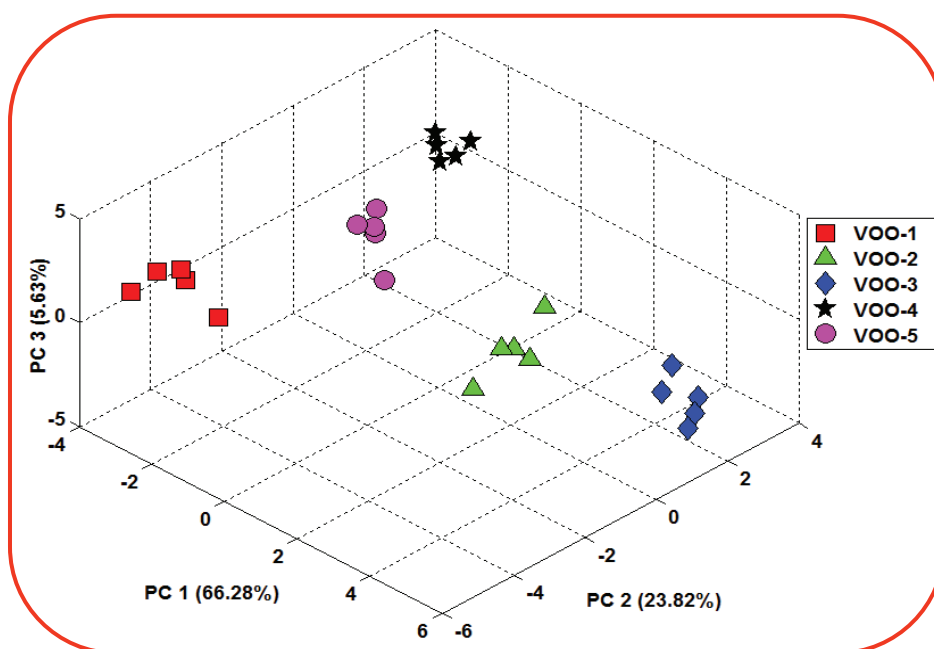


Figure V.19: Résultat de l'ACP pour la classification des cinq huiles d'olives par la fusion des données par le niveau d'abstraction intermédiaire. VOO-1 (Ouarzazate), VOO-2 (Ouazzane), VOO-3 (Taounate), VOO-4 (Mrir't), and VOO-5 (Sidi Ali).

Cette figure révèle effectivement une meilleure séparation des cinq huiles d'olives par comparaison à l'ACP précédente réalisée sur la matrice de données fusionnées (niveau d'abstraction bas). Manifestement, ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par Apetrei et al. [23] lors de la combinaison du nez, de la langue et de l'œil électroniques en termes d'une parfaite séparation et une variance totale plus élevée.

Pour s'assurer de ces résultats, la CAH a été appliquée afin de révéler les similarités et les différences entre les huiles en fonction de leur provenance. La figure V.20 montre le dendrogramme obtenu par la CAH. La méthode de classification utilisée est le "lien entre les groupes". Les échantillons des huiles les plus similaires ont été regroupés. Nous pouvons clairement voir l'existence de cinq groupes correspondant aux cinq huiles d'olives à une distance $d = 2,5$. Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus par l'ACP.

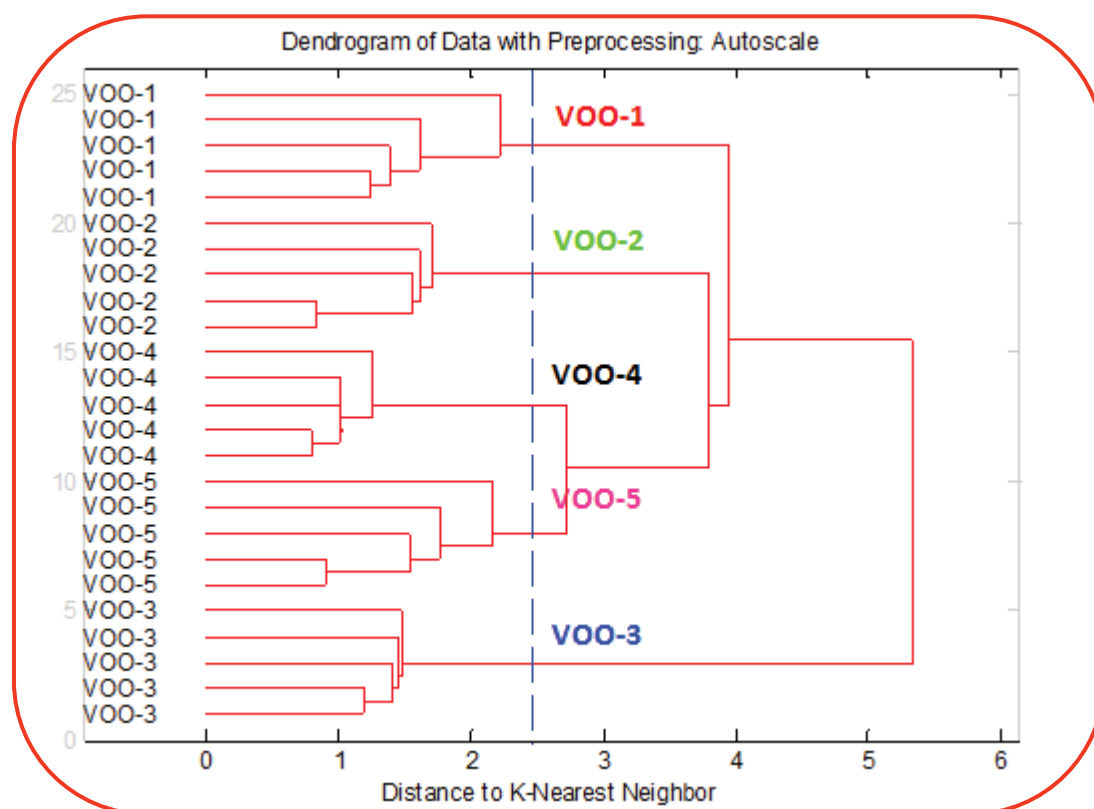


Figure V.20: Résultat de CAH pour la classification des cinq huiles d'olives par la fusion des données par le niveau d'abstraction intermédiaire. VOO-1 (Ouarzazate), VOO-2 (Ouazzane), VOO-3 (Taounate), VOO-4 (Mrir't), and VOO-5 (Sidi Ali).

Il est bien établi par de nombreuses études que la difficulté de la discrimination exacte des huiles d'olives est principalement due à une grande variabilité liée à des variétés d'arbres, sols, conditions météorologiques, techniques d'extraction et de traitement et aux conditions de stockage qui lui confèrent des propriétés sensorielles et chimiques spécifiques [26]. Dans la présente étude, plusieurs de ces variations ont été maintenues au minimum. Comme tous les échantillons

appartiennent à la variété connue sous le nom "Picholine Marocain", l'hypothèse de la différence entre les échantillons pourrait être liée à plusieurs variétés est totalement rejetée. Une fois collectées, les olives ont été extraites dans les mêmes conditions, puis stockées à l'obscurité et à une température modérée afin de ralentir le phénomène d'oxydation. Ainsi et vraisemblablement, les régions qui se caractérisent par des types de sols variés et des conditions climatiques différentes sont à l'origine de la discrimination exacte obtenue par la fusion des données.

IV.5.5. Identification des huiles d'olives par les SVM

Nous avons choisi une fonction de noyau polynômiale du troisième ordre pour projeter les données d'apprentissage sur un espace qui maximise l'hyperplan de marge. Le paramètre de régulation optimal de SVM a été fixé à $C = 1$. Cette valeur modérée de C permet à certains échantillons d'être mal classés lors de la phase de d'apprentissage en vue de renforcer la capacité de généralisation du modèle. La méthode de validation croisée « Leave-One-Out » a été utilisée pour évaluer la performance du modèle SVM. Ainsi, comme le montre le tableau V.7, un taux de réussite de 100% a été atteint pour l'identification des cinq variétés d'huiles d'olives [30]. Ce taux de réussite était également supérieur à celui obtenu par Cosio et al. [24], lorsqu'il a effectué la fusion des données du nez et de la langue électroniques suivie d'une sélection de variables pour l'évaluation des différentes conditions de stockage des huiles extra-vierges. Ainsi, l'approche que nous avons développée s'avère très fructueuse pour mener à bien la combinaison des systèmes sensoriels électroniques.

Tableau V.7: Matrice de confusion relative à l'identification des cinq huiles d'olives par les SVM.

Classes		Classes des données a posteriori				
		VOO-1	VOO-2	VOO-3	VOO-4	VOO-5
Affectation a priori	VOO-1	5				
	VOO-2		5			
	VOO-3			5		
	VOO-4				5	
	VOO-5					5

IV.6. Récapitulatif

Ce travail démontre la capacité d'un système hybride composé d'un nez électronique à base de 5 capteurs de type TGS et d'une langue électronique contenant 4 capteurs voltammétriques pour la discrimination des huiles d'olives vierges issues de cinq régions différentes du Maroc. Plusieurs

paramètres de stockage ont été maintenus au minimum afin de lier la discrimination des huiles d'olives à leur origine géographique. En utilisant les dispositifs de nez et de la langue électroniques séparément, nous n'avons pas pu obtenir une discrimination logique des cinq types d'huiles. Cependant, la fusion des données des deux instruments moyennant le niveau d'abstraction bas a donné des résultats acceptables concernant la discrimination des huiles. Nous avons également montré que la fusion des données par le niveau d'abstraction intermédiaire peut relater une discrimination parfaite des huiles d'olives par l'ACP, la CAH et les SVM. Cette bonne amélioration est due à l'élimination des caractéristiques redondantes de la base des données fusionnées en utilisant la sélection de variables par l'ANOVA. A la lumière de ces résultats, la nouvelle approche assure des informations complémentaires et fiables permettant une identification parfaite et rapide des huiles d'olives marocaines.

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons récapitulé les résultats obtenus par trois systèmes multicapteurs hybrides dédiés à la caractérisation des produits de l'agroalimentaire: les bières, les jus de fruits tunisiens et les huiles d'olives marocaines. Nous avons montré que la langue électronique hybride présente assez de sensibilité croisée en comparaison avec la langue électronique potentiométrique et voltammétrique prise séparément permettant ainsi d'atteindre 96% de taux de réussite par l'ADL pour l'identification de trois variétés de bières (Lager, Stout et IPA). Dans une autre application, nous avons montré les limitations du système de nez électronique et de la langue électronique potentiométrique pour discriminer les onze jus de fruits tunisiens. Par contre, la fusion des données des deux systèmes moyennant le niveau d'abstraction bas a pu relater une discrimination acceptable par l'ACP et la CAH et parfaite par les réseaux de neurones de type Fuzzy ARTMAP. Dans la dernière section de ce chapitre, nous avons caractérisé les huiles d'olives issues de cinq régions du Maroc par l'utilisation du nez électronique et de la langue électronique voltammétrique ainsi que leur combinaison. La fusion des données par le niveau d'abstraction bas suivi d'une sélection de variables par l'analyse de variance (ANOVA) à un seuil F-ratio de 90% nous a permis d'obtenir une discrimination parfaite par l'ACP et la CAH et une excellente identification par les SVM avec un taux de réussite de 100%.

Bibliographie

- [1] M. Cole, J.A. Covington and J.W. Gardner, *Sensors and Actuators B*, 156 (2011) pp. 832–839
- [2] F. Winqvist, S. Holmin, C. Krantz-Rülcker, P. Wide and I. Lundström, *Analytica Chimica Acta*, 406 (2000) pp. 147–157.
- [3] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya and Y. Vlasov, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 15–21.
- [4] D. De Keukeleire, J. Vindevogel, R. Szücs and P. Sandra, *Trends in Analytical Chemistry*, 11 (1992) pp. 275–280.
- [5] Á.A. Arrieta, M.L. Rodríguez-Méndez, J. A. de Saja, C. A. Blanco and D. Nimubona, *Food Chemistry*, 123 (2010) pp. 642–646.
- [6] P.S. Hughes and E.D. Baxter, *Beer: Quality, Safety and Nutritional Aspects*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [7] Anonymous, Institute of Brewing Analysis Committee - recommended methods of analysis, *Journal of the Institute of Brewing*, 77 (1971) pp. 181–226.
- [8] G.K. Buckee, *Journal of the Institute of Brewing*, 96 (1990) pp. 143–148.
- [9] A.K. Deisingh, D.C. Stone and M. Thompson, *International Journal of Food Science and Technology*, 39 (2004) pp. 587–604.
- [10] K.H. Ruhm, *Measurement*, 40 (2007) pp. 145–157.
- [11] J. Gallardo, S. Alegret, M.A. de Román, R. Muñoz, P.R. Hernández, L. Leija and M. del Valle, *Analytical Letters*, 36 (2003) pp. 2893–2908.
- [12] J. M. Gutiérrez, Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, X. Cetó, A. Mimendia and Manel del Valle, *Sensors and Actuators B*, 177 (2013) pp. 989–996.
- [13] J.M. Gutiérrez, L. Moreno-Barón, M.I. Pividori, S. Alegret, and M. del Valle, *Microchimica Acta*, 169 (2010) pp. 261–268.
- [14] P. Boilot, E.L. Hines, M.A. Gongora and R.S. Folland, *Sensors and Actuators B*, 88 (2003) pp. 80–88.
- [15] C. Söderström, A. Rudnitskaya, A. Legin and C. Krantz-Rülcker, *Journal of Biotechnology*, 119 (2005) pp. 300–308.
- [16] Z. Haddi, A. Amari, B. Bouchikhi, J.M. Gutiérrez, X. Cetó, A. Mimendia and M. del Valle, *American Institute of Physics (AIP) Conf. Proc.*, 1362 (2011) pp. 189–190.
- [17] Z. Haddi, A. Amari, N. El Bari, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezic-Renault and B. Bouchikhi, accepted for oral presentation in the Fifth International Workshop on "Biosensors for Food Safety and Environmental Monitoring" Ouarzazate, Morocco, 06-08 October 2011.
- [18] Z. Haddi, S. Mabrouk, M. Bougrini, K. Tahri, K. Sghaier, H. Barhoumi, N. El Bari, A. Maaref, N. Jaffrezic-Renault, B. Bouchikhi, *Food Chemistry*, 150 (2014) pp. 246–253.
- [19] K. Sghaier, H. Barhoumi, A. Maaref, M. Siadat and N. Jaffrezic-Renault, *Sensor Letters*, 7 (2009) pp. 683–688.
- [20] Z. Haddi, S. Mabrouk, M. Bougrini, S. Ihlou, A. Amari, H. Barhoumi, N. El Bari, A. Maaref, N. Jaffrezic-Renault and B. Bouchikhi, 8^{èmes} JOURNEES MAGHREB-EUROPE MADICA, Sousse, Tunisie, Novembre 07-09, 2012.

- [21] A. Rudnitskaya, A. Legin, S. Makarychev-Mikhailov, O. Goryacheva and Y. Vlasov, *Analytical Sciences*, 17 (2001) pp. i309–i312.
- [22] Direction des Etudes et des Prévisions Financières, Ministère de l'économie et des finances, Valorisation des avantages comparatifs à l'export du secteur agroalimentaire marocain, Mai 2013.
- [23] C. Apetrei, I.M. Apetrei, S. Villanueva, J.A. de Saja, F. Gutierrez-Rosales and M.L. Rodriguez-Mendez, *Analytica Chimica Acta*, 663 (2010) pp. 91–97.
- [24] M. S. Cosio, D. Ballabio, S. Benedetti and C. Gigliotti, *Food Chemistry*, 101 (2007), pp. 485–491.
- [25] F. Angerosa, M. Servili, R. Selvaggini, A. Taticchi, S. Esposto and G.F. Montedoro, *Journal of Chromatography A*, 1054 (2004) pp. 17–31.
- [26] G.J. Salter, M. Lazzari, L. Giansante, R. Goodacre, A. Jones, G. Surriechio, D.B. Kell and G. Bianchi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40–41 (1997) pp. 159–170.
- [27] P. Masella, A. Parenti, P. Spugnoli and L. Calamai, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 112 (2010) pp. 1389–139.
- [28] Z. Haddi, A. Amari, A. Ould. Ali, N. El Bari, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezic-Renault, B. Bouchikhi, *Procedia Engineering*, 25 (2011) pp. 1137–1140.
- [29] I. Campos, M. Alcañiz, D. Aguado, R. Baratd, J. Ferrer, L. Gil, M. Marrakchi, R. Martinez-Mañez, J. Soto and J-L.Vivancos, *Water Research*, 46 (2012) pp. 2605–2614.
- [30] Z. Haddi H. Alami, N. El Bari, M. Tounsi, H. Barhoumi, A. Maaref, N. Jaffrezic-Renault, B. Bouchikhi, *Food Research International*, 54 (2013) pp. 1488–1498.
- [31] Z. Haddi, M. Bougrini, S. Ihlou, A. Amari, S. Mabrouk, H. Barhoumi, A. Maaref, N. El Bari, E. Llobet, N. Jaffrezic-Renault and B. Bouchikhi, *Proceedings of IEEE Sensors*, (2012) pp. 1–4.

Conclusion générale

Les systèmes multicapteurs se positionnent aujourd'hui comme des véritables alternatives aux méthodes de caractérisations classiques, ce qui leur garantit une quantité grandissante d'applications dans les domaines de la sécurité alimentaire, de la surveillance environnementale, ou encore de la santé. La sélectivité croisée de la matrice des capteurs est l'élément clé dans la conception et le développement des systèmes intelligents. Ce paramètre pourra être amélioré moyennant l'hybridation des systèmes multicapteurs incluant différents principes de mesure pour pouvoir rendre compte des différentes modalités sensorielles mises en jeu par le produit analysé. Les résultats de caractérisation obtenus par ces systèmes au cours de ce travail de recherche rentrent dans le cadre des collaborations fructueuses que mène le Laboratoire d'Electronique, Automatique et Biotechnologie de l'Université Moulay Ismaïl (Meknès) avec l'équipe MINOS de l'Université Rovira i Virgili de Tarragone, l'Institut des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard Lyon 1, le Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés de l'Université de Monastir, le Laboratoire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Monastir et l'équipe "Sensors i Biosensors" de l'Université Autonome de Barcelone (UAB).

Nous avons démontré la capacité du dispositif expérimental du nez électronique, formé de cinq capteurs de type TGS, à discriminer cinq types de drogues: cannabis moulu, plantes de cannabis, hashich, poudre de tabac et plantes de tabac. Nous avons obtenu 98.5% de taux de réussite, par les SVM pour l'identification des cinq variétés de drogues et 100% par l'ADL pour la classification de celles à base de cannabis (cannabis moulu, plantes de cannabis et hashich). L'analyse du hashich par la CPG-SM a montré l'existence des composés de caryophyllenes. Il est fort probable que la capacité de discrimination, démontrée par le système multicapteurs, est basée sur la détection de ces composés. Dans une deuxième application, et en utilisant le même dispositif, nous avons pu définir trois états de fraîcheur pour les fromages de vache et de chèvre (frais, moyen et périmé) conservés à 4 °C pendant 30 jours. Nous avons réalisé, par les SVM, 98.18% de taux de réussite pour l'identification de ces trois états de fraîcheur. Nous avons également démontré la capacité du nez électronique à reconnaître un fromage adultéré produit à partir de différents pourcentages de laits de vache et de chèvre au cours de la première journée de conservation.

En ce qui concerne la troisième application du nez électronique, nous avons montré cette fois la limitation du dispositif du nez électronique à discriminer entre les différentes eaux potables (minérales, de source, de robinet, gazeuse) et usées. Toutefois, nous avons pu discriminer les eaux potables de l'eau usée. Dans ce cas, il s'est avéré que la langue électronique potentiométrique à base de huit ISEs plus une électrode de référence Ag/AgCl constitue une très bonne alternative pour apprécier les différences qui existent entre toutes ces eaux. Cette discrimination est certainement due

à la différence de minéralisation entre les eaux et aux différents teneurs de Abieta-8,11,13-trien-7-1 et de Totarol-7-1 identifiés par la CPG-SM dans la majorité des eaux testées.

La problématique environnementale a été également explorée au cours de ce travail. En effet, nous avons développé la langue électronique voltammétrique à base d'une électrode de Diamant Dopé au Bore pour le contrôle des phases de traitement des eaux usées domestiques et hospitaliers. Cette électrode a été micro-usinée par un laser femtoseconde. Nous avons utilisé la Voltammétrie à Redissolution Anodique à Impulsion Différentielle pour caractériser ces eaux. Les résultats obtenus par l'ACP et les KNN ont montré une grande capacité de la langue électronique à identifier toutes les phases de traitement des eaux. Nous avons également testé ce dispositif expérimental pour la détection simultanée puis l'identification de six métaux lourds (Pb, Hg, Cu, Cd, Ni, et le Zn) dans l'eau du fleuve Rhône. Nous avons réussi à identifier les six métaux dans une eau synthétique (ayant les mêmes teneurs en métaux que l'eau réelle du Rhône) et cinq sur six des métaux dans l'eau réelle du Rhône en dépit de la présence des éléments perturbateurs comme le Cuivre et le Mercure.

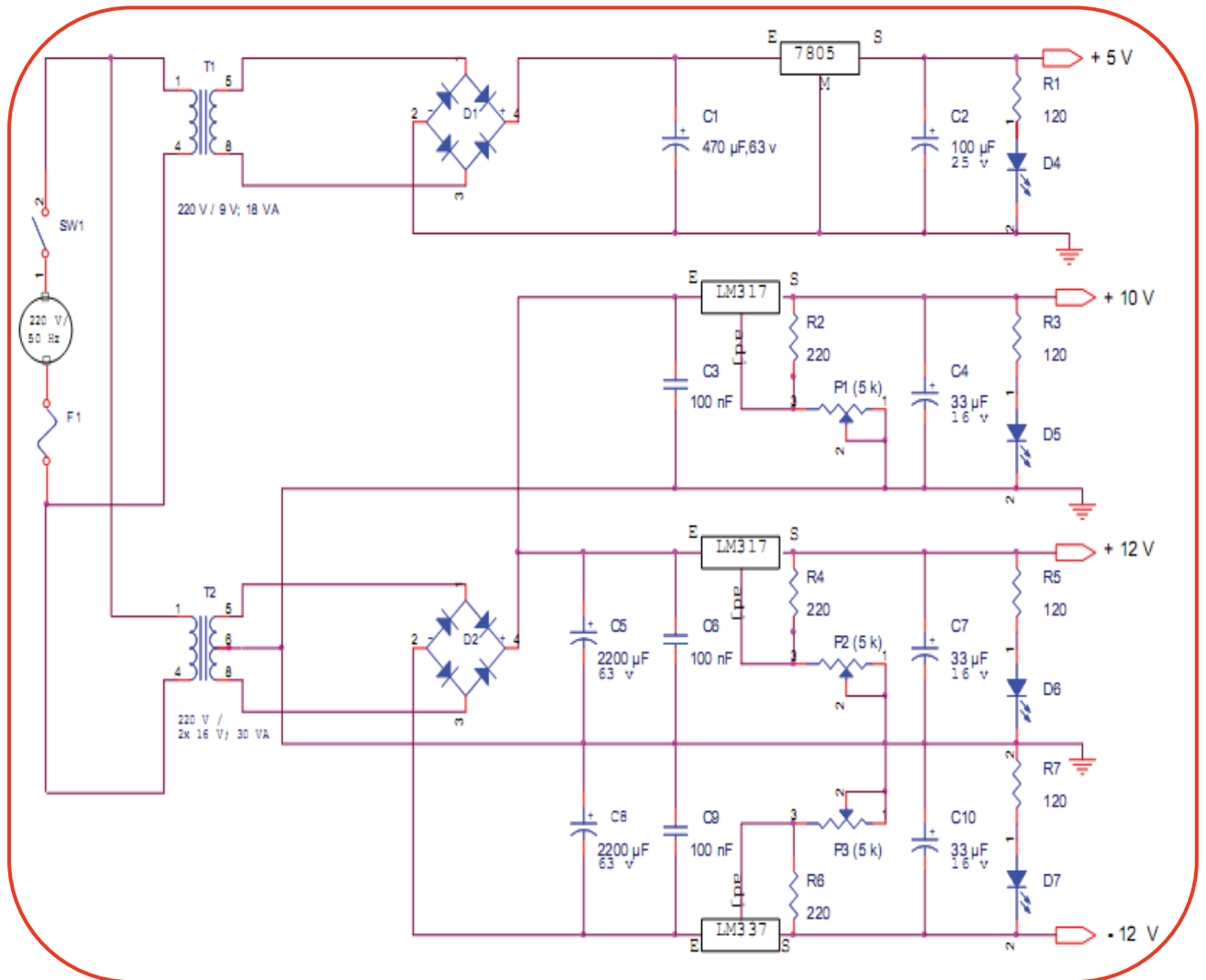
Dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes intéressés aux avantages qu'offrent les systèmes multicateurs hybrides, à travers la fusion des données, en termes de caractérisation des produits de l'agroalimentaire. Nous avons montré que la langue électronique hybride, constituée de capteurs potentiométriques et voltammétriques présente assez de sensibilité croisée permettant ainsi de réaliser une identification de trois variétés de bières (Lager, Stout et IPA) avec un taux de réussite de 96% obtenu par l'ADL. Nous avons également appliqué la fusion des données du nez électronique et de la langue électronique potentiométrique pour pouvoir discriminer onze variétés de jus de fruits tunisiens. Les réseaux de neurones Fuzzy ARTMAP se sont montrés très efficaces pour identifier correctement tous les jus de fruits. La dernière application des systèmes hybrides a concerné la combinaison du nez électronique et de la langue électronique voltammétrique pour la discrimination des huiles d'olives issues de cinq régions marocaines. L'approche améliorée de la fusion des données que nous avons développée en combinaison avec les méthodes d'analyses multivariées a permis une identification parfaite des huiles d'olives marocaines.

De nombreuses perspectives sont encore envisageables. En ce qui concerne les systèmes multicateurs de gaz, nous sommes en mesure de réaliser un prototype de nez électronique hybride incluant, aussi bien la matrice de μ -capteurs de gaz et du commerce, avec la possibilité d'implanter des algorithmes de traitement des données sur des circuits FPGA. Cette démarche va nous permettre d'avoir un système miniature et autonome permettant d'effectuer des analyses en grandeur réelle et d'avoir des résultats dans l'immédiat (5 min).

En guise de conclusion, nous avons démontré qu'à travers les nombreuses applications effectuées au cours de ce travail de thèse, les dispositifs de nez et langue électroniques réalisés constituent une alternative très intéressante par rapport aux différentes techniques classiques en termes de rapidité, de portabilité, de coût réduit, et de facilité d'utilisation.

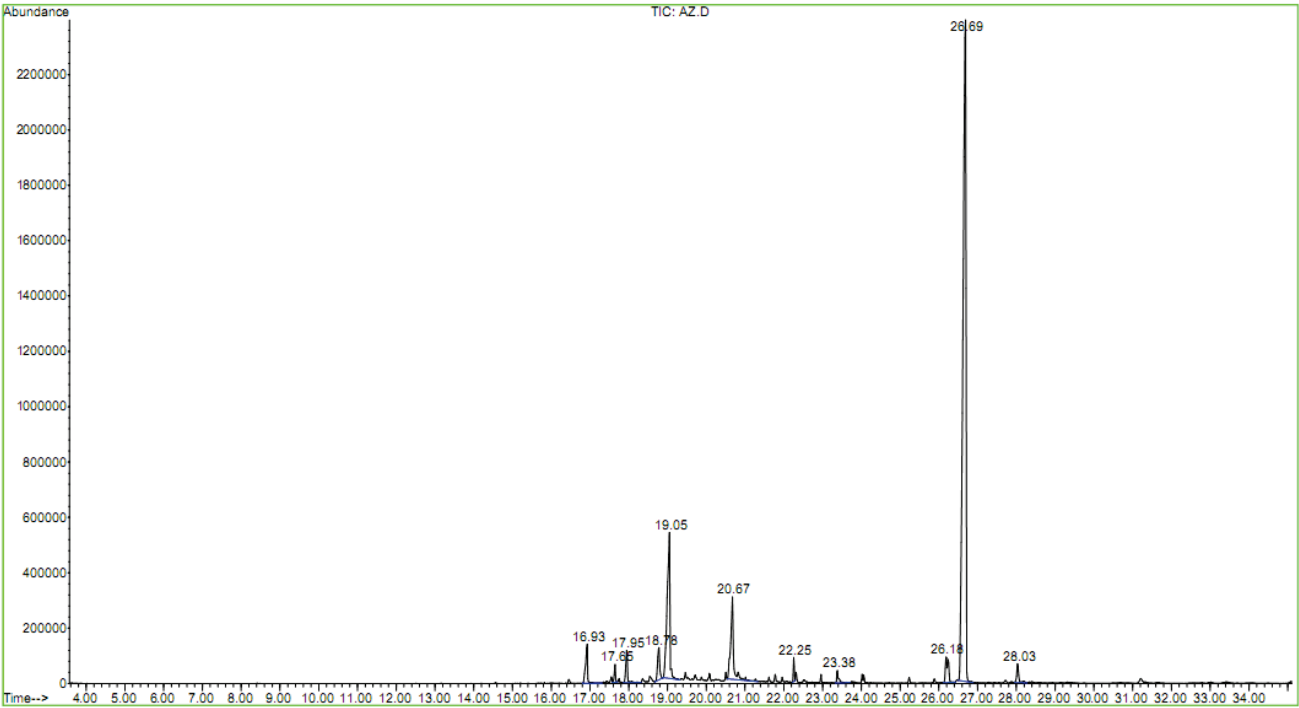
Annexes

Annexe 1: Schéma électronique de l'alimentation et de chauffage des capteurs.

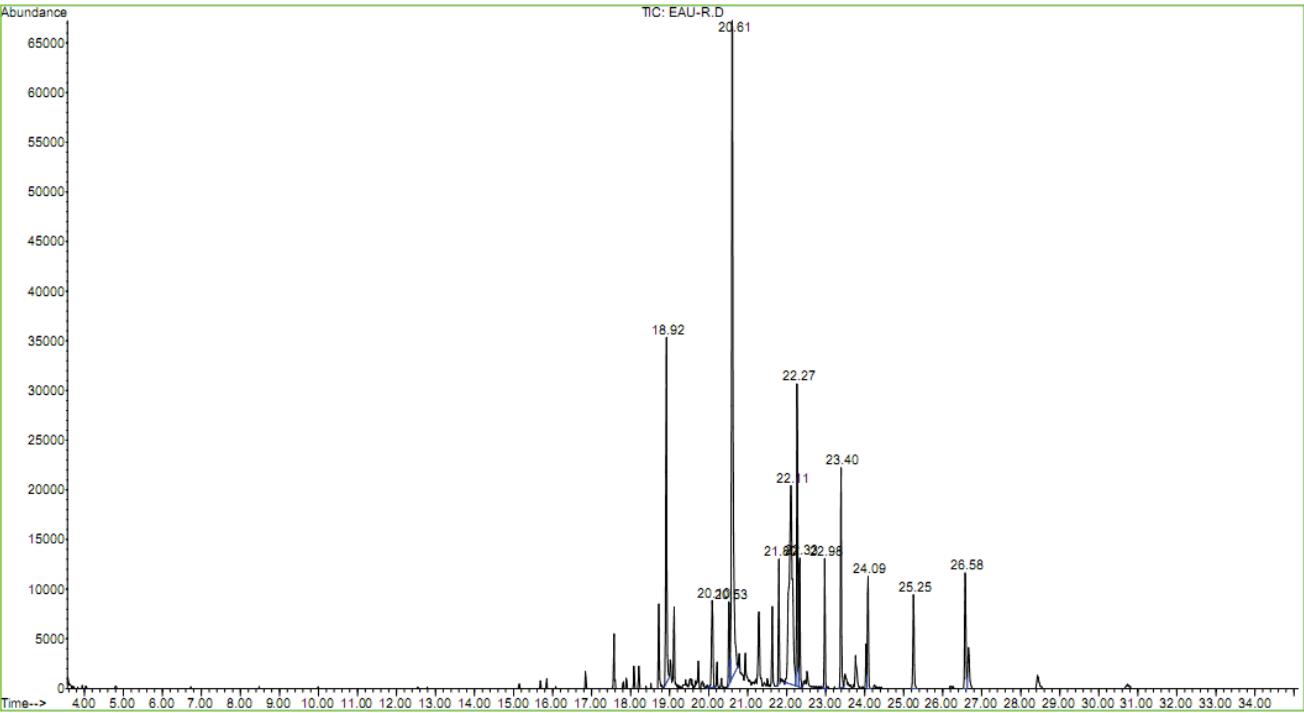


Annexe 2: Chromatogrammes des eaux potables.

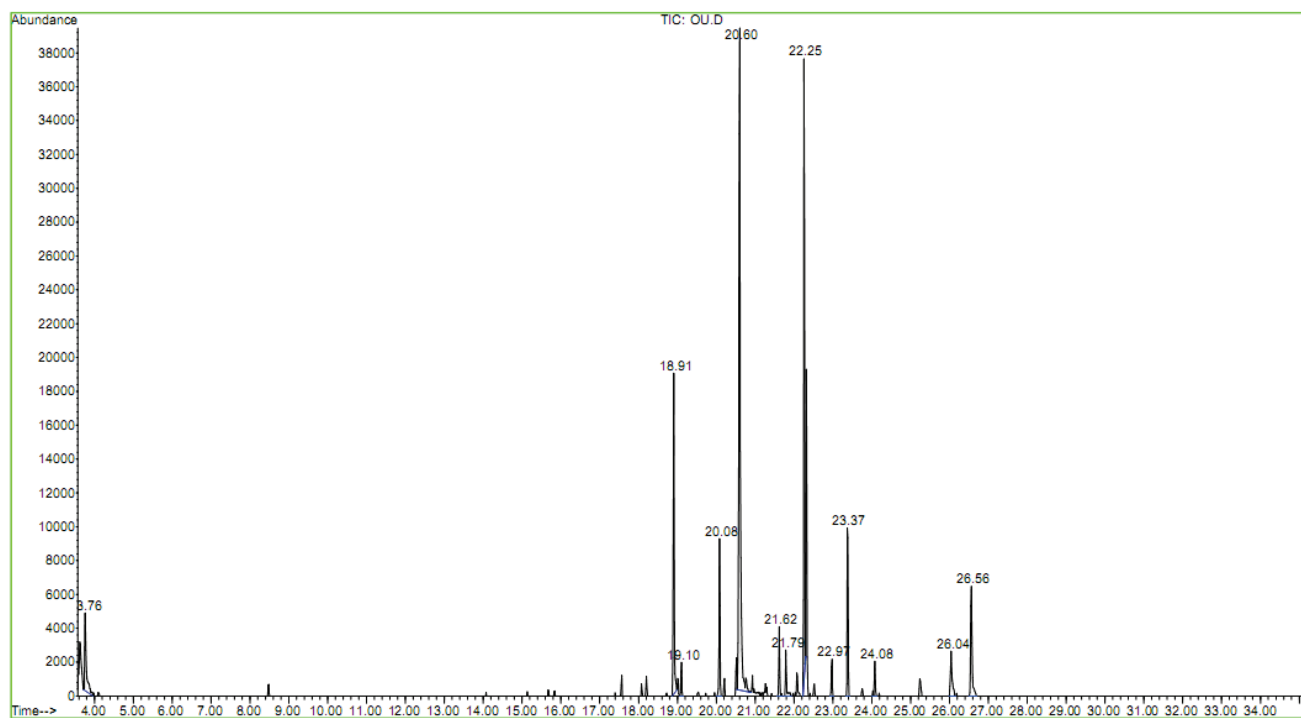
✖ Aïn Zouawak



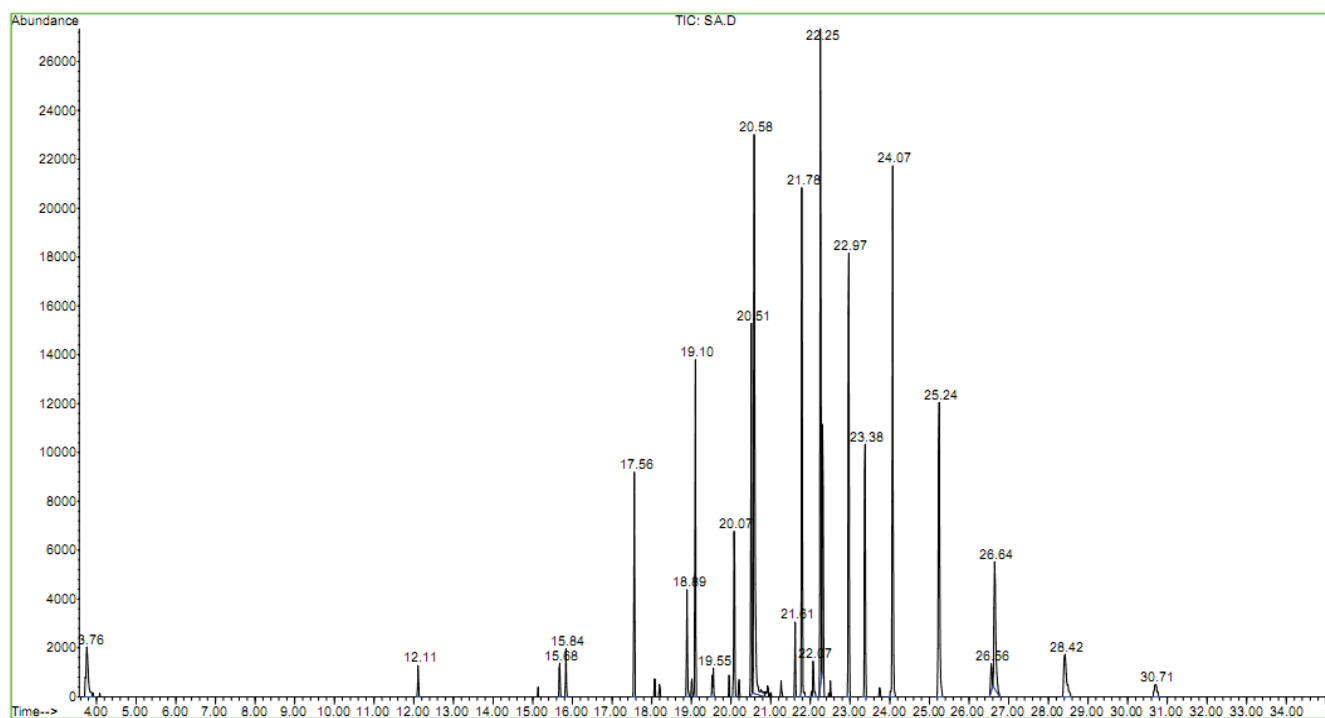
✖ Eau de robinet



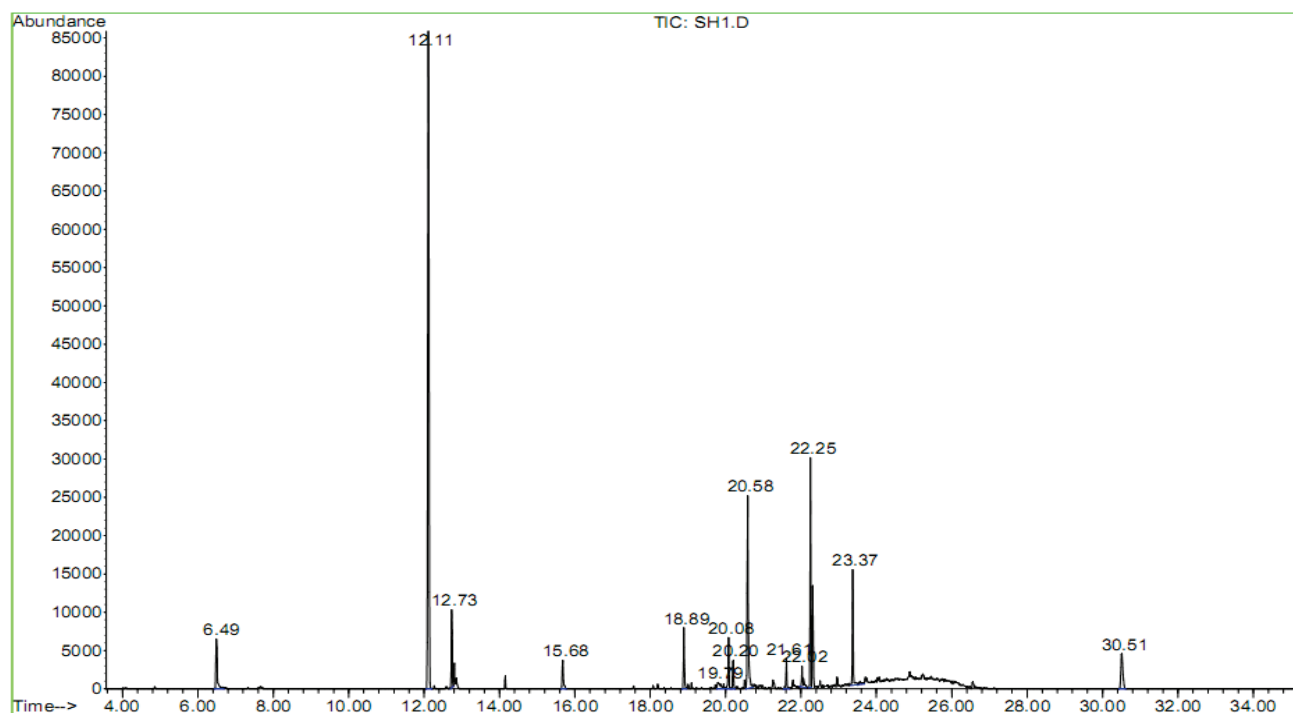
✖ Oulmès



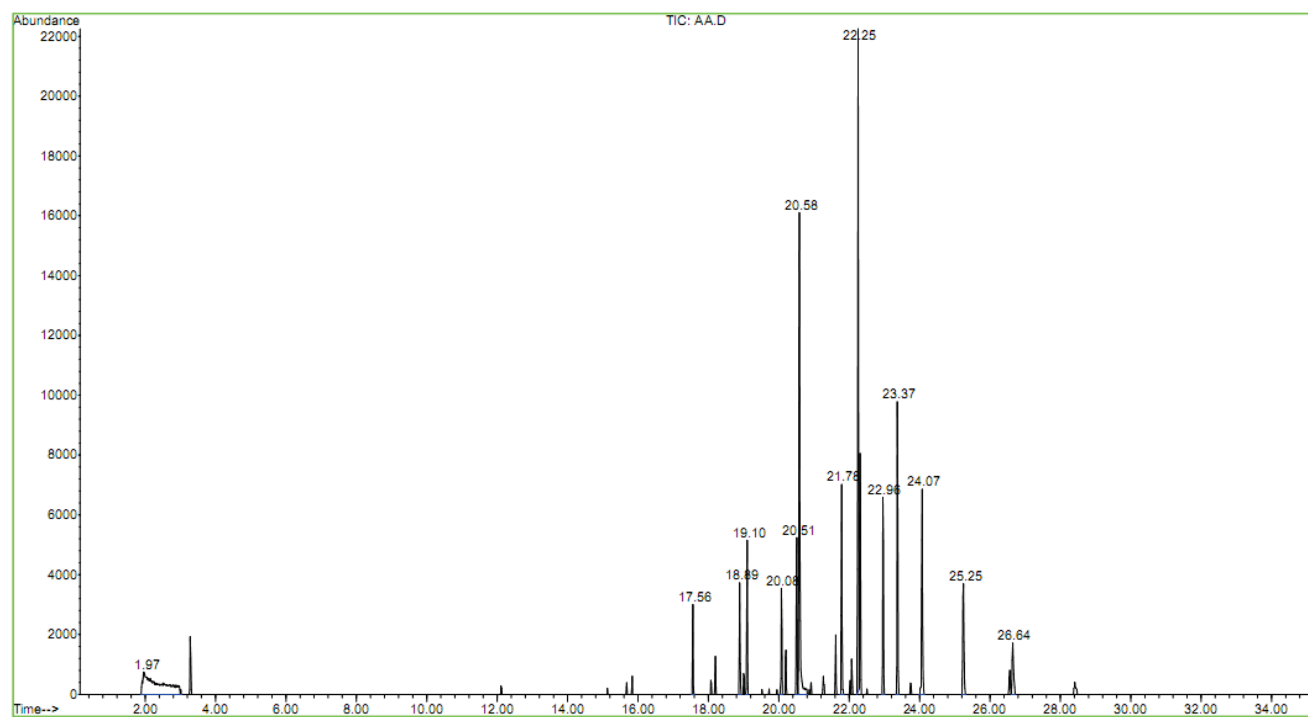
✖ Sidi Ali



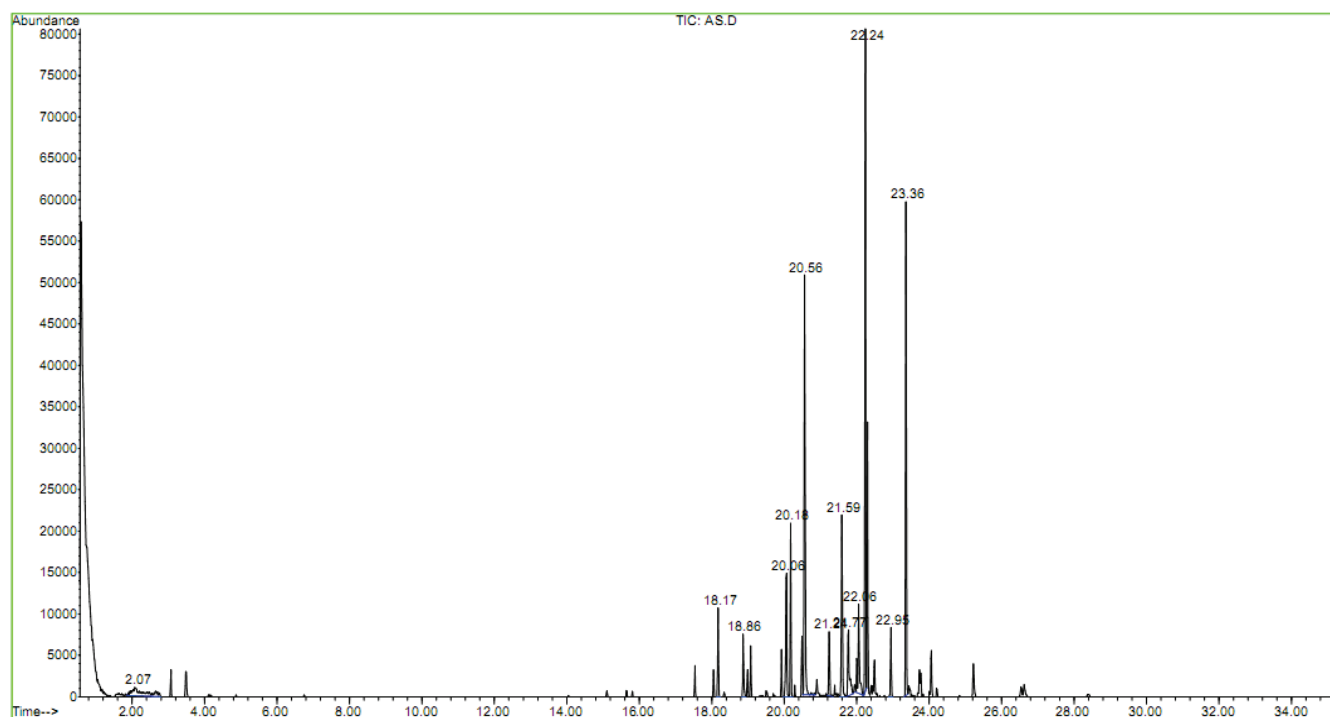
✖ Sidi Harazem



✖ Aïn Atlas

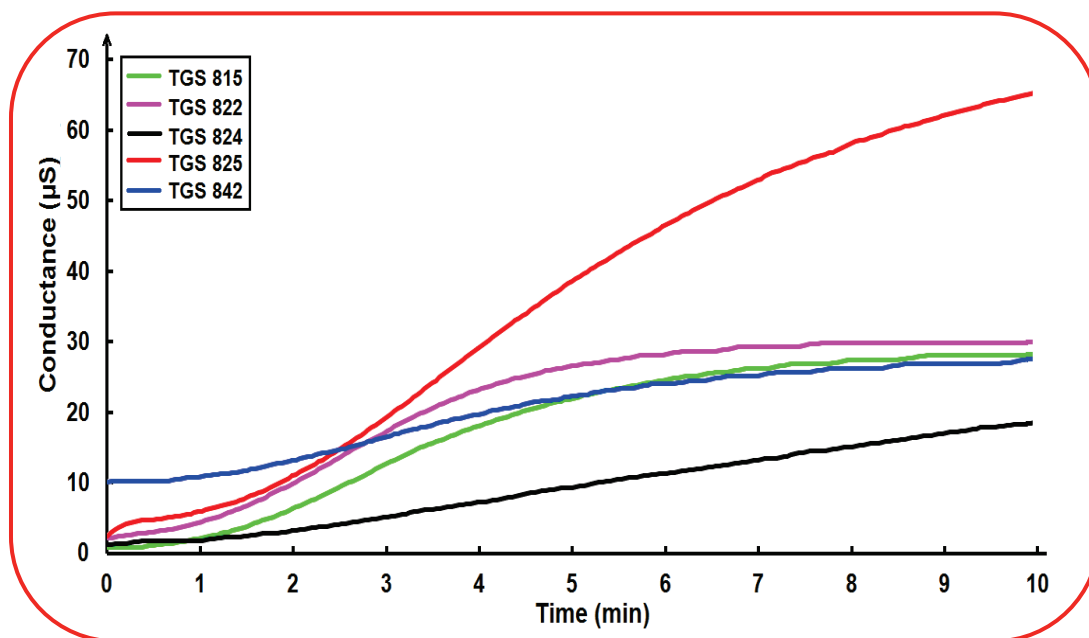


✖ Aïn Soltane

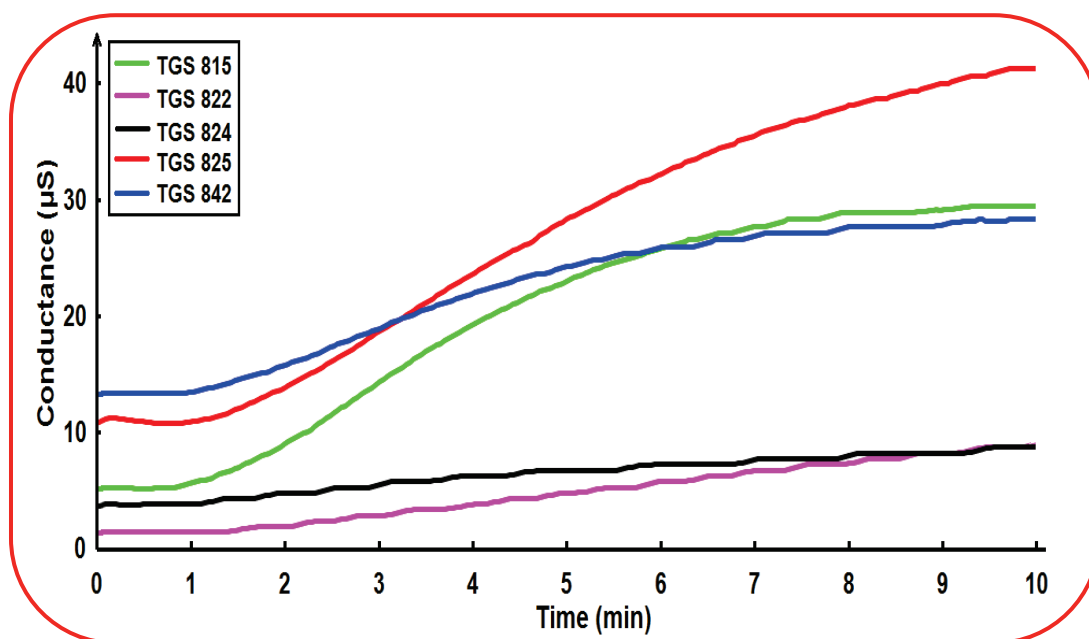


Annexe 3: Réponses temporelles de la conductance de la matrice de capteurs du nez électronique en présence des huiles d'olives.

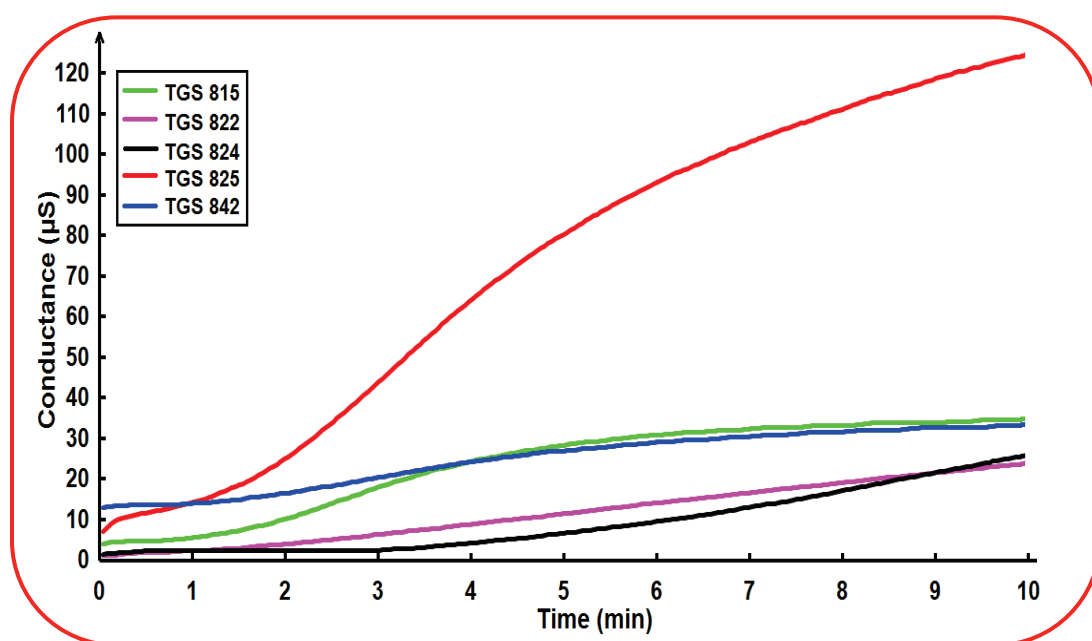
✖ Ouazzane (VOO-2)



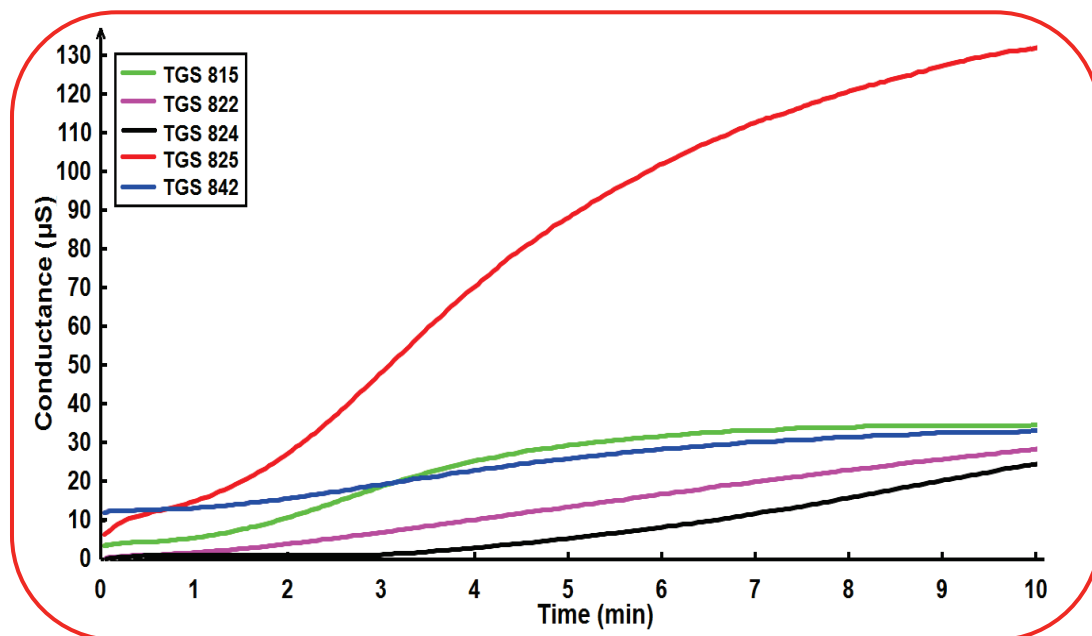
✖ Taounate (VOO-3)



✕ Mrir't (VOO-4)

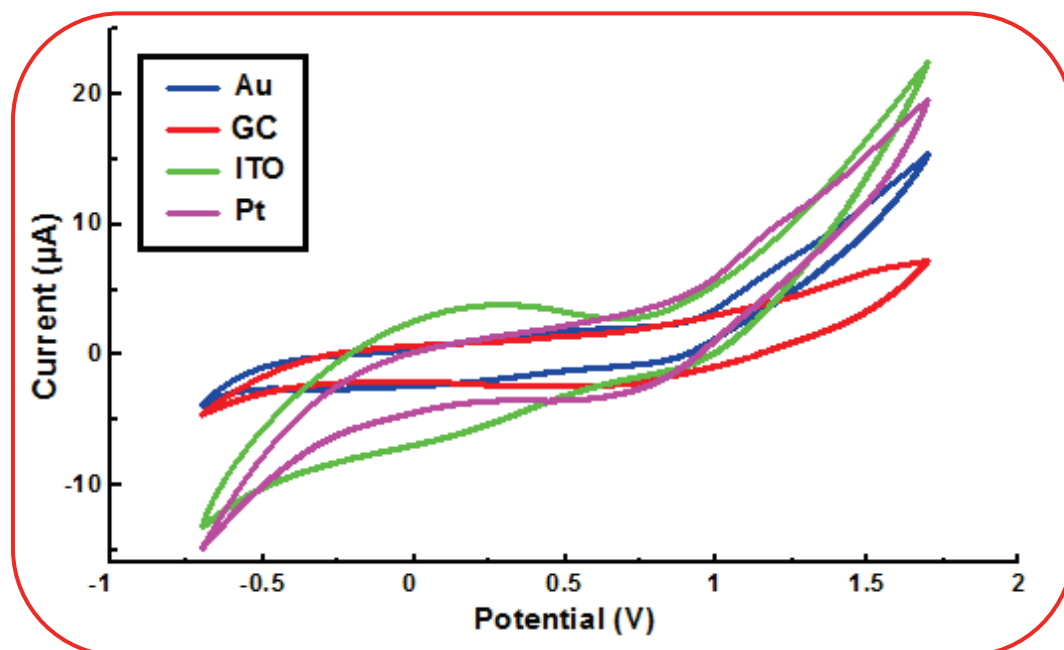


✕ Sidi Ali (VOO-5)

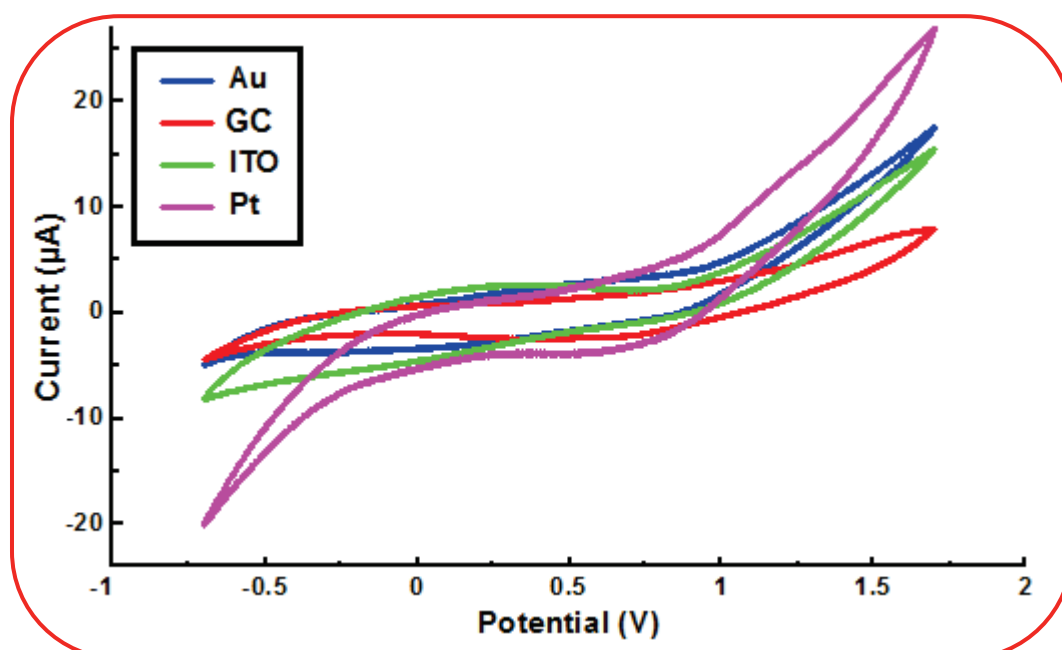


Annexe 4: Voltammogrammes cycliques de la matrice de capteurs de la langue électronique en présence des huiles d'olives.

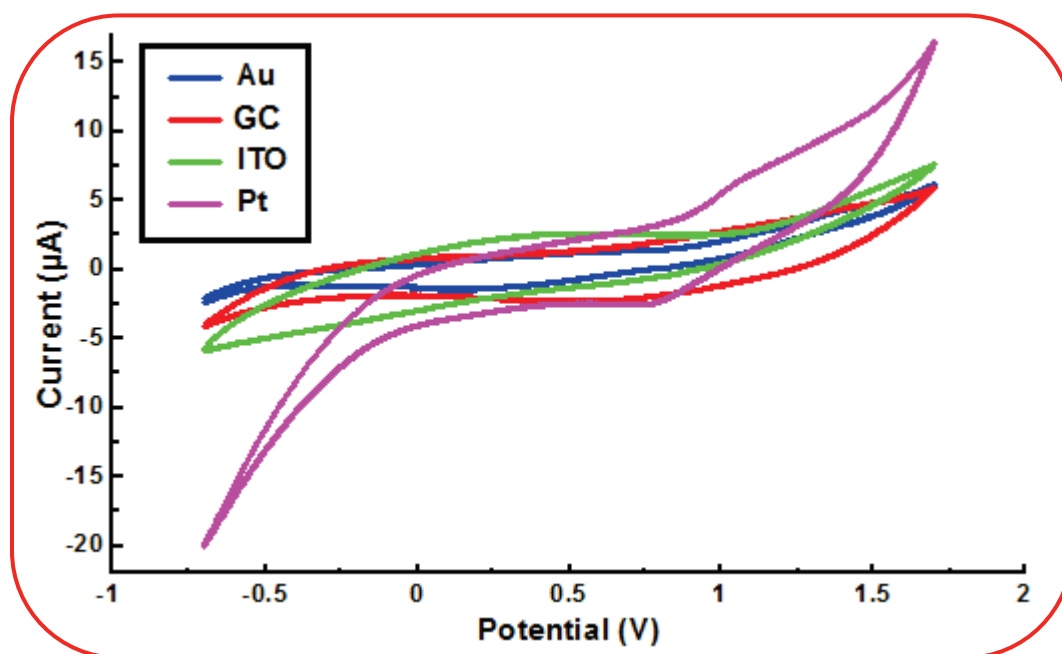
× Ouazzane (VOO-2)



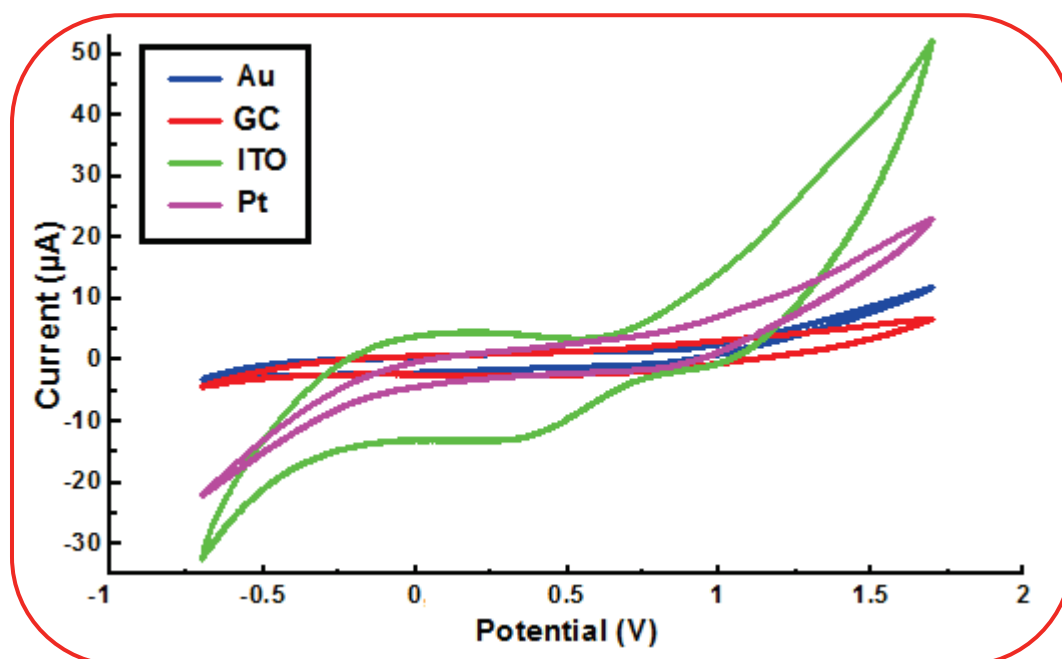
× Taounate (VOO-3)



✗ Mrir't (VOO-4)



✗ Sidi Ali (VOO-5)



CONCEPTION ET DEVELOPPEMENT D'UN SYSTEME MULTICAPTEURS EN GAZ ET EN LIQUIDE POUR LA SECURITE ALIMENTAIRE

RÉSUMÉ. Les systèmes de nez et de langues électroniques à base de capteurs chimiques et électrochimiques constituent une solution avantageuse pour la caractérisation des odeurs et des saveurs émanant des produits agroalimentaires. La sélectivité croisée de la matrice des capteurs couplée aux méthodes de reconnaissance de formes est l'élément clé dans la conception et le développement de ces systèmes. Dans cette optique, nous avons démontré la capacité d'un dispositif expérimental de nez électronique à discriminer entre les différents types de drogues, à analyser la fraîcheur des fromages, à identifier entre les fromages adultérés et à différencier entre les eaux potables et usées. Nous avons également réussi à classer correctement les eaux potables (minérales, de source, gazeuse et de robinet) et usées par utilisation d'une langue électronique potentiométrique. Cette étude a été validée par la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-MS). En outre, nous avons développé une langue électronique voltammétrique à base d'une électrode de Diamant Dopé au Bore pour différencier les phases de traitement des eaux usées domestiques et hospitalières et pour identifier les différents métaux lourds (Pb, Hg, Cu, Cd, Ni et le Zn) contenus dans l'eau du fleuve Rhône. La Voltammétrie à Redissolution Anodique à Impulsion Différentielle (DPASV) a été utilisée comme une méthode électrochimique pour caractériser les eaux étudiées. Enfin, les systèmes multicapteurs hybrides se sont avérés un bon outil analytique pour caractériser les produits de l'industrie agroalimentaire tels que les jus tunisiens et les huiles d'olives marocaines.

Mots-clefs: Nez électronique, Langue électronique, Systèmes multicapteurs hybrides, Méthodes de reconnaissance de formes, Fusion des données, Analyse des données, Sécurité alimentaire.

DESIGN AND DEVELOPMENT OF A GAS AND LIQUID MULTISENSORS SYSTEM FOR FOOD SAFETY

ABSTRACT. Electronic noses and tongues systems based on chemical and electrochemical sensors are an advantageous solution for the characterisation of odours and tastes that are emanating from food products. The cross-selectivity of the sensor array coupled with pattern recognition methods is the key element in the design and development of these systems. In this context, we have demonstrated the ability of an electronic nose device to discriminate between different types of drugs, to analyse cheeses freshness, to identify adulterated cheeses and to differentiate between potable and wastewaters. We have also succeeded to correctly classify drinking waters (mineral, natural, sparkling and tap) and wastewaters by using a potentiometric electronic tongue. This study was validated by Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry (GC-MS). Furthermore, we have developed a voltammetric electronic tongue based on a Diamond Doped Boron electrode to differentiate treatment stages of domestic and hospital wastewaters and to identify different heavy metals (Pb, Hg, Cu, Cd, Ni and Zn) contained in Rhône river. The Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) was used as an electrochemical method to characterise the studied waters. Finally, the hybrid multisensor systems have proven to be good analytical tools to characterise the products of food industry such as Tunisian juices and Moroccan olive oils.

Keywords: Electronic nose, Electronic tongue, Hybrid multisensor systems, Pattern recognition methods, Data Fusion, Data Analysis, Food Safety.